

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON**
(Mention Sciences)

par

MONSIEUR ANDRÉ DISDIER

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.
Licencié-ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

RÉACTIONS DU PHOSPHORE ET DU TRICHLORURE DE PHOSPHORE
AVEC DIVERS COMPOSÉS ORGANIQUES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 Février 1964

devant la Commission d'Examen

MM. J. COLONGE

Président

G. DESCOTES

R. GELIN

} Membres du Jury

T H È S E S

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de **DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON**
(Mention Sciences)

par

MONSIEUR ANDRÉ DISDIER

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.
Licencié-ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

RÉACTIONS DU PHOSPHORE ET DU TRICHLORURE DE PHOSPHORE
AVEC DIVERS COMPOSÉS ORGANIQUES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 Février 1964

devant la Commission d'Examen

MM. J. COLONGE

Président

G. DESCOTES

R. GELIN

} Membres du Jury



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0033

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique expérimentale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique

DUFAY Maurice
 FRAISSE
 LUBET
 PHILBERT
 COHEN-ADAD
 DAVID Louis
 CHANEL
 MAURY

Physique de l'Atmosphère
 Mathématiques
 Physiologie
 Physique nucléaire
 Chimie
 Géologie générale
 Psychophysiologie
 Méthodes mathématiques de la physique

Professeurs sans chaire

MM. GAUME
 DEPRAZ
 FERON
 LAFORGUE
 LEGAY
 UZAN
 GAUTHIER Jean
 CHENEVOY
 GINET
 ASCH
 MICHEL Pierre
 DUCET

Physique
 Physique nucléaire
 Mathématiques
 Physique
 Zoologie expérimentale S.P.C.N.
 Physique S.P.C.N.
 Chimie
 Géologie appliquée
 Zoologie
 Physique
 Minéralogie
 Biologie végétale

Mâîtres de Conférences

Mle MAITROT
 Mme ERICSON
 GEVIN
 PONASSE
 d'INCAN
 MARTEL
 LEFEBVRE
 PERNET
 CHERY
 BERGEON
 Mle GAUTHERON
 MATHIEU
 ERBEIA
 DESCOTES
 PICARD
 LEMOIGNE
 DEMARCO
 MICHEL Georges
 LEBRETON
 DAVID Jean
 TOUSSET

Physique
 Physique générale
 Géologie générale
 Mathématiques
 Physique
 Mécanique
 Mathématiques
 Mathématiques
 Physique
 Physique C.S.U.
 Chimie biologique
 Mécanique des Fluides
 Physique
 Chimie organique
 Mathématiques
 Botanique
 Géologie générale
 Biochimie
 Biologie végétale
 Biologie animale
 Chimie propédeutique

Mâitre de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Secrétaire principal Honoraire

M. ROUX

Conseiller Administratif

M. BURNET

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A V A N T P R O P O S

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires de chimie organique de l'INSA de LYON.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Professeur, Monsieur R. GELIN, Maître de Conférences à l'INSA, notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a témoignée et la bienveillance avec laquelle il a guidé nos recherches.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur J. COLONGE pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre Jury.

Nous remercions également Monsieur G. DESCOTES, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de LYON, qui a bien voulu faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à la Société des Produits Chimiques COIGNET pour l'aide matérielle sans laquelle ce travail n'aurait pu être réalisé, et tout particulièrement à Monsieur M. DEMARCQ, Chef du Laboratoire de Recherches de LYON, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de nous manifester.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre très sincère amitié.

I N T R O D U C T I O N

Les premières études concernant les composés organo phosphorés datent du début du siècle dernier.

La chimie organique du phosphore s'est considérablement développée depuis et fait maintenant l'objet de publications toujours plus nombreuses. Mais si la synthèse des composés organophosphorés met en oeuvre le plus souvent les oxydes, sulfures, chlorures ou acides oxygénés du phosphore, ce n'est que très rarement qu'elle est réalisée à partir du phosphore élémentaire.

Le but de notre travail fut précisément l'étude des réactions du phosphore blanc avec différents corps organiques.

Cette étude constitue la première partie de notre exposé et se subdivise en deux chapitres :

1° - Réactions du phosphore seul sur les halogénures d'alcoyles.

2° - Réactions du phosphore en présence d'oxygène sur :

- Les éthyléniques
- L'oxyde de cyclohexène
- Les alcools
- Les aldéhydes.

Dans une deuxième partie nous présentons l'étude de quelques réactions du trichlorure de phosphore et de l'oxygène sur des composés organiques non saturés. Le premier type de ces réactions donnant, avec les alcènes, les mêmes produits d'addition que ceux obtenus avec le phosphore blanc et l'oxygène.

P R E M I E R E P A R T I E

REACTION DU PHOSPHORE BLANC SUR LES HALOGENURES D'ALCOYLES

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE ET THEORIQUE -

Dès 1861, Hofmann (1) a rapporté la préparation de phosphines tertiaires par chauffage, en tubes scellés, à 150°, de mélanges de phosphore et d'halogénures d'alcoyles en présence de zinc.

Carius (2), puis Masson et Kirkland (3), ont réalisé, à la même époque, la préparation de $(C_2H_5)_4 PI$ par chauffage, en tubes scellés à 180°, de C_2H_5I avec du phosphore blanc ou rouge. Ils obtenaient ainsi un mélange de $(C_2H_5)_4 PI_3$ et $(C_2H_5)_3 PI_4$ donnant respectivement, après réduction par H_2S , $(C_2H_5)_4 PI$ et l'oxyde de phosphine $(C_2H_5)_3 PO$.

Auger (4), quelques années plus tard, a obtenu, par action du phosphore blanc sur un iodure d'alcoyle (tel que CH_3I), en solution alcaline aqueuse, des mélanges de mono, di et trialkoylphosphines.

Plus près de nous, Bennet et collaborateurs (5), puis Eméléus (6), font état de l'alcoylation du phosphore blanc par F_3CI .

En chauffant sous pression à 200-220° un mélange de phosphore et de F_3CI , Bennet obtient un mélange de $(F_3C)_3 P$ (84 %), $(F_3C)_2 PI$ (15 %) et $(F_3C) PI_2$ (1 %).

Maier (7) (8), par passage des vapeurs d'un halogénure d'alcoyle de bas poids moléculaire RX sur un lit de phosphore rouge (80 %) et de poudre de cuivre (20 %), obtient les mono et dihalophosphines correspondantes R_2PX et RPX_2 ainsi qu'un peu de trihalogénure de phosphore PX_3 . La distillation donnant près de 95 % de RPX_2 , le cas de CH_3I mis à part (65 % seulement de dihalophosphine).

Maier prépare ainsi à partir de CH_3Cl à 360°, de CH_3Br à 350°, de C_2H_5Cl à 440°, de C_2H_5Br à 350°, et de CH_3I à 250°, les dihalophosphines correspondantes :

6

$\text{CH}_3\text{P Cl}_2$, CH_3PBr_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{P Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{P Br}_2$ et CH_3PI_2 .

Tout récemment enfin, Petrov, Smirnov et Emel'Yanov, dans un brevet (9) puis dans une publication de 1961 (10), ont rapporté une méthode d'alcoylation du phosphore blanc, sans catalyseur, par des halogénures d'alcoyles ou d'aryles.

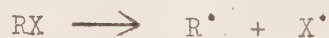
Les auteurs effectuent la réaction par chauffage du phosphore et de l'halogénure en tube scellé à haute température.

Ils obtiennent :

- Avec le chlorure de benzyle à 300° : de la benzyldichlorophosphine $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-P Cl}_2$ et un peu de dibenzylmonochlorophosphine $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)_2\text{P Cl}$.
- Avec le bromobenzène à 350° : $\text{C}_6\text{H}_5\text{PBr}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P Br}$ et des traces de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$.
- Avec le m-bromotoluène à 300° : $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-PBr}_2$ et $(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{PBr}$.
- Avec le bromure d'octyle normal à 260° : $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{P Br}_2$, un peu de $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{PBr}$ et beaucoup d'octène.

Les rendements, calculés sur l'halogénure de départ, vont de 10 à 20 % pour les dihalophosphines, et de quelques % à 10 % pour les monohalophosphines.

Le processus de cette réaction d'alcoylation directe du phosphore serait radicalaire. Il se produirait, sous l'effet de la chaleur, une scission homolytique de l'halogénure d'alcoyle :



Les radicaux ainsi formés, attaquant ensuite la molécule P_4 de phosphore. A ce propos, il a été remarqué en particulier que la réaction se produit à partir d'un seuil de température d'autant plus bas que la dissociation de l'halogénure en deux radicaux est plus facile. Ce seuil étant de :

- 300° pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{ Cl}$
- 270° pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(CH}_3\text{) Cl}$
- 250° pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$
- 225° pour $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C Cl}$

PARTIE EXPERIMENTALE -

Suivant la méthode de Petrov et Emel'Yanov, nous avons effectué la réaction, en tubes scellés, du phosphore blanc sur le bromobenzène, puis tenté d'étendre cette réaction à d'autres halogénures d'alcoyles ou d'aryles.

I - MODE OPERATOIRE GENERAL -

Dans un tube de verre pyrex (longueur : 30 cm, diamètre : 2 cm, épaisseur : 2 ou 3 mm) on introduit un morceau de phosphore blanc, sec, de poids déterminé (4 à 6 g en général) et l'halogénure d'alcoyle à raison de 1 mole pour 0,5 atomegrammes de phosphore. On purge à l'azote le volume resté libre du tube (la moitié environ) et, après refroidissement dans l'eau glacée, on scelle le tube au chalumeau.

Le tube est ensuite enfermé dans une enveloppe métallique et laissé dans une étuve à la température voulue pendant plusieurs heures. Après refroidissement à température ambiante puis dans la glace, on ouvre le tube, on filtre son contenu et l'on distille le filtrat sous vide en présence d'azote.

II - REACTION DU PHOSPHORE BLANC ET DU BROMOBENZENE EN TUBE SCELLE -

- a) Dans un tube scellé, on laisse en contact 3 heures à 350° les réactifs :

C ₆ H ₅ Br	55,7 g (0,355 m.)
P blanc	5,5 g (0,177 at.)

A l'ouverture on sépare, par filtration, 2,8 g de phosphore rouge et un liquide noir qui est distillé.

Résultats des distillations :

$$1) 50^{\circ}/16 \text{ mm} : 26 \text{ g de } \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \quad n_D^{25} = 1,558$$

- 2) 130-4°/16 mm : 13,6 g d'une huile jaune qui fume à l'air (I)
 3) 132-7°/ 1 mm : 5,3 g d'une huile jaune plus visqueuse fumant également à l'air (II).

b) Identification des produits (I) et (II)

-(I)-

Point d'ébullition et indice :

$$Eb_{16} = 132^{\circ} \text{ C} \quad n_D^{25} = 1,6565$$

correspondent à $\text{C}_6\text{H}_5\text{P Br}_2$ (10)

$$\text{Rendement} = 14,3 \%$$

Dosage du brome (minéralisation à la bombe de Parr avec Na_2O_2 , dosage de Br^- par $\text{Ag NO}_3 \frac{\text{N}}{10}$ au potentiomètre) :

mg de subst.	ml $\text{AgNO}_3 \frac{\text{N}}{10}$	% Br. tr.	% Br. calc.
113,2	8,35	59	59,65
129,4	9,50	58,7	

-(II)-

Point d'ébullition et indice :

$$Eb_1 = 135^{\circ} \text{ C} \quad n_D^{25} = 1,6740$$

correspondent à $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P Br}$ (10)

$$\text{Rendement} = 5,6 \%$$

Dosage du brome :

mg de subst.	ml $\text{AgNO}_3 \frac{\text{N}}{10}$	% Br. tr.	% Br. calc.
194,2	7,50	30,9	30,15 %
167,4	6,50	31	

c) Hydrolyse alcaline de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P Br}$.

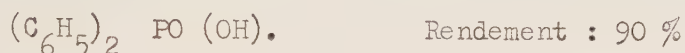
4 g du produit (II) sont traités par 100 ml de soude 5 % pendant 2 heures.

Après acidification par HNO_3 , on extrait un produit blanc cristallisé : 3 g.

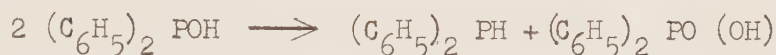
D'après le point de fusion :

$$F = 195^{\circ}C$$

le produit correspond à l'acide phosphonique dérivé de la dialcylbromophosphine :



L'acide phosphoneux initialement formé $(C_6H_5)_2 POH$ subit en effet la dismutation :



Après recristallisation dans le benzène :

Analyse :

Calc. % :	C 66,1	H 5,05	P 14,2
Tr. :	66,09	5,31	13,7

III - REACTION DU PHOSPHORE BLANC AVEC DIVERS HALOGENURES

Nous avons d'abord essayé de faire réagir le phosphore avec :

- le bromure de butyle normal $C_4H_9 Br$
- l'acide monochloracétique : $Cl CH_2 - COOH$
- le monochloracétate d'éthyle : $Cl CH_2 - COOC_2H_5$

Les explosions des tubes mirent chaque fois un terme à ces expériences.

Nous avons alors tenté la réaction sur d'autres substances :

1^o - le chlorobenzène

- à $330^{\circ}-40^{\circ}$ pendant 3 heures
- à 330° pendant 4 heures, en présence de poudre de cuivre, catalyseur (20 % du poids de phosphore).

2^o - le chlorotoluène

- à 290° pendant 4 heures
- à 300° pendant 2 heures, en présence d'azobisisobutyronitrile.

3° - le tétrachlorométhane

- à 240-50° pendant 4 heures

- à 320-40° pendant 4 heures

Mais ces essais ne furent pas plus fructueux. Chacune des expériences ne donnant qu'une quantité importante de phosphore rouge et, par distillation, l'halogénure de départ.

La réaction ne peut donc être considérée comme générale.

=====

C H A P I T R E I I

REACTIONS DU PHOSPHORE BLANC EN PRESENCE D'OXYGENE

A - REACTION DU PHOSPHORE ET DE L'OXYGENE SUR LES COMPOSES A DOUBLE LIAISON CARBONE-CARBONE.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE -

Le premier article concernant ce sujet fut publié en 1914 par R. Willstätter et E. Sonnenfeld (11). Ceux-ci travaillaient alors sur l'oxydation, par l'oxygène gazeux, de composés non saturés, en présence d'osmium ou de tellure. En étudiant la possibilité de réaliser cette oxydation avec le phosphore blanc comme catalyseur, ils s'aperçurent que la réaction était tout à fait différente ; et que, si phosphore et oxygène ne réagissaient pas sur des hydrocarbures tels que le benzène et les paraffines, ils s'additionnaient par contre très facilement, et en proportions définies, aux composés non saturés.

En agitant, en atmosphère d'oxygène, un mélange d'hydrocarbure non saturé et de phosphore blanc en poudre au sein d'un solvant tel que le benzène ou le cyclohexane, il se produit, selon Willstätter et Sonnenfeld, une addition de P_2O_4 sur la molécule organique non saturée.

La réaction se faisant en deux étapes :

1^o - Formation du composé intermédiaire RP_2O_3 (R représentant la molécule organique de départ).

2^o - Addition d'un quatrième atome d'oxygène, au bout d'un temps environ six fois plus long, qui conduit au composé de formule RP_2O_4 .

Les auteurs donnent à ces corps les noms de "phosphorites" et "phosphorates".

Ils préparent ainsi les phosphorates de cyclohexène $C_6H_{10}P_2O_4$, de menthène $C_{10}H_{18}P_2O_4$, de pinène $C_{10}H_{16}P_2O_4$, d'amylène $C_5H_{10}P_2O_4$, de cinnamate

d'éthyle $C_{11}H_{12}O_2P_2O_4$, de l'acide oléique et de ses esters, de glucides non saturés. Une seule anomalie est constatée à propos de l'alcool allylique qui donne un composé de formule $(C_3H_6O)_3P_4O_6$.

A partir du phosphate de cyclohexène, Willstätter prépare, par hydrolyse et oxydation, l'acide cyclohexènéphosphonique qui en dérive $C_6H_9P(O)(OH)_2$. Mais il ne peut isoler ce corps que sous forme de son sel de plomb ; et les formules proposées sur cette base, et surtout celles des composés intermédiaires, restent très hypothétiques.

Depuis, on trouve encore les travaux de E. Montignie (12) qui applique la même réaction au cholestérol pour obtenir le phosphate correspondant $C_{27}H_{46}OP_2O_4$ et ceux de G. Rankov (13) qui prépare les phosphorites et phosphorates du cyclohexène, de l'acide oléique et de l'huile d'olive ; en constatant, lui aussi, les deux stades de la réaction.

Le même genre de réaction semble se produire lorsque l'on chauffe en atmosphère inerte des mélanges d'hydrocarbures paraffiniques et de phosphore vers 300° - 350° et que l'on traite ensuite par un courant d'air à 100° . Les produits obtenus sont des dopes pour huiles, et, en 1943, deux brevets ont été déposés pour le compte de l'"Union Oil Company of California" (14). Mais aucune étude n'est faite quant à la nature des réactions et des produits formés.

Plus récemment, C. Walling et ses collaborateurs (15) ont repris les expériences de Willstätter en opérant sur l'éthylène, le cyclohexène, le styrène, l'octène, le dodécène-1, l'hexadécène-1 et l'hexyne-3. En conduisant la réaction du phosphore et de l'oxygène sensiblement dans les mêmes conditions que Willstätter, ils aboutissent à la fixation de P_2O_4 sur la double liaison de l'hydrocarbure, exception faite de l'octène, dodécène et hexadécène sur lesquels ils additionnent P_2O_5 .

A l'encontre de Willstätter, ils n'observent pas deux étapes distinctes de la réaction, la courbe d'absorption de l'oxygène en fonction du temps ne présentant pas, pour eux, un point de cassure net pour trois atomes O consommés par molécule organique.

Comme leurs prédécesseurs, Walling et ses collaborateurs se sont attachés à

l'étude du phosphorate de cyclohexène, $C_6H_{10}P_2O_4$, qu'ils ont soumis à l'hydrolyse et à l'alcoolyse.

De l'hydrolyse ils séparent le sel de plomb de l'acide cyclohexènegosphonique $C_6H_9P(O)O_2Pb$ et, en petite quantité, un sel d'anine. Mais ce sont là les seuls dérivés identifiabiles contenant le groupement organique initial qu'ils peuvent obtenir et, en particulier, les essais de distillation des produits d'hydrolyse ou d'alcoolyse ont toujours conduit à des résidus non volatils de nature résineuse.

Dans tous les travaux précédents, la réaction du phosphore sur les hydrocarbures non saturés fut réalisée en présence d'oxygène gazeux. Cependant une réaction assez semblable peut se faire à l'aide de l'oxygène fourni par un peroxyde.

W.E. Garwood et L.A. Hamilton déposèrent un brevet à ce sujet en 1956 (16). Leur travail fut précisé dans une publication plus récente signée W.E. Garwood, L.A. Hamilton et F.M. Seger (17).

Ces derniers font réagir, à chaud, sous atmosphère inerte, et en présence de peroxyde de ditertiobutyle ou de benzoyle, le phosphore blanc sur l'octadécène-1, l' α -pinène, le décène-1, l'octène-1, l'octène-2, l'éthyl-2 hexène-1. La réaction conduit à des composés du type $R_xP_4O_2H_2$ (R étant le radical dérivé de la molécule d'alcène et x allant de 4 à 6).

Mais les auteurs reconnaissent que la nature précise des produits obtenus n'est pas connue.

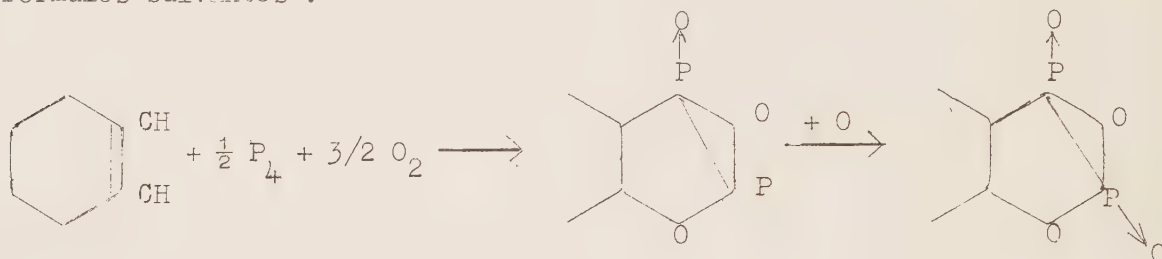
Enfin signalons pour mémoire une réaction proche de celle que nous venons de voir : la polymérisation d' α -monooléfines normales ou leur condensation avec des hydrocarbures tels que butadiène, isoprène, phénylbutadiène ou styrène, en présence de phosphore et de soufre, réaction faisant l'objet d'un brevet de W.E. Garwood, F.M. Seger et A.M. Sakanen (18).

PARTIE THEORIQUE -

Dans cette réaction du phosphore et de l'oxygène sur les hydro-

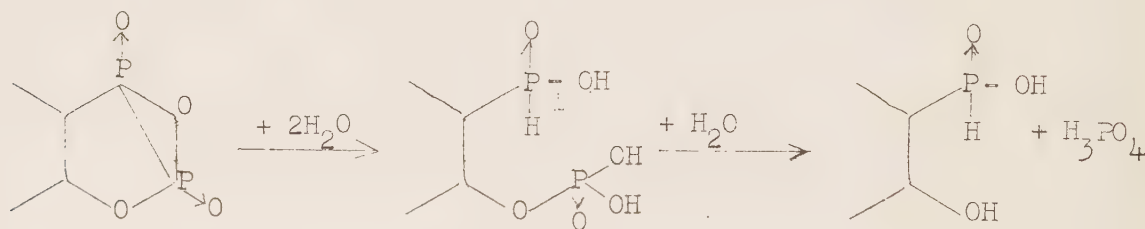
carbures non saturés, tous les auteurs arrivent, avec la plupart des substances étudiées, au même résultat : la fixation de deux atomes de phosphore et quatre d'oxygène sur la double liaison.

Willstätter propose, pour les phosphorites et phosphorates, les formules suivantes :

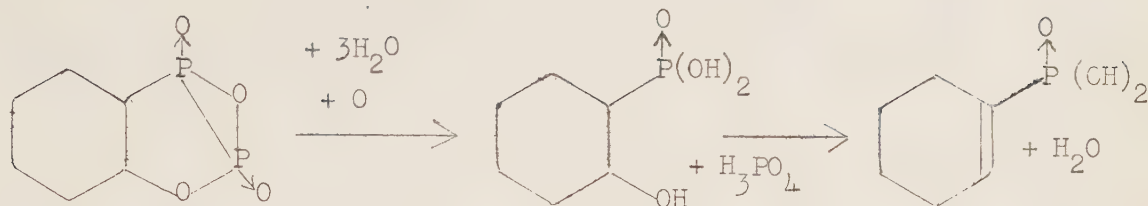


Un atome de phosphore étant directement lié à un carbone de la double liaison, l'autre étant rattaché au deuxième carbone par l'intermédiaire de l'oxygène.

L'hydrolyse d'un phosphate conduirait, par une première coupure, à un composé où l'atome de phosphore lié directement au carbone se trouverait sous forme d'un groupement acide phosphoneux, l'autre sous forme d'ester phosphorique, l'action se poursuivant par une coupure de la fonction ester pour donner l'acide phosphorique libre et un acide hydroxyphosphoneux :

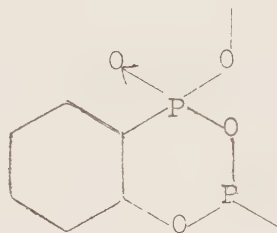


Willstätter fait reposer ces formules sur le fait, qu'en hydrolysant le phosphate de cyclohexène par l'acide nitrique à 40 %, il retrouve approximativement la moitié du phosphore sous forme d'acide phosphorique et sépare de la solution le sel de plomb de l'acide cyclohexénephosphonique. Il se produirait alors, en même temps que l'hydrolyse, une oxydation de l'acide phosphoneux en acide phosphonique puis une déshydratation de l'acide hydroxyphosphonique :



Mais Walling et ses collaborateurs pensent que la structure du phosphate est plutôt celle d'un polymère où l'atome de phosphore directement lié au carbone est inclus dans un groupement d'anhydride phosphonique, l'autre atome de phosphore se trouvant au stade d'oxydation d'un phosphite.

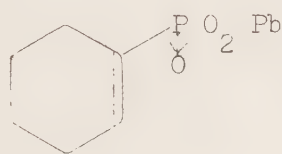
C'est ainsi que dans le cas du cyclohexène, par exemple, la chaîne, dont les extrémités restent indéterminées, aurait la structure suivante :



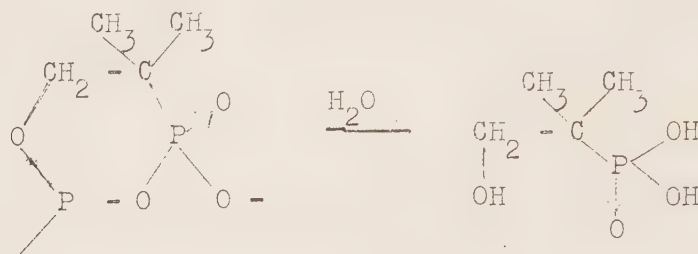
A l'appui de sa thèse, Walling présente, outre l'insolubilité caractérisée des produits, la détermination, dans le cas particulier de l'hexadécène-1, d'une masse moléculaire apparente de 1520 (soit 5 unités environ).

Walling fournit d'autre part, comme preuve de la présence d'un atome de phosphore trivalent dans l'unité structurale, l'obtention de diéthylphosphite par action de l'éthanol sur le phosphate de cyclohexène.

Il obtient en outre, par hydrolyse de ce même phosphate, le sel de plomb de l'acide phosphonique contenant l'autre atome de phosphore :



Enfin, dans le cas du phosphate d'isobutène, il sépare, après hydrolyse, le sel de plomb de l'acide diméthyl-1,1 hydroxy-2 éthanephosphonique pour lequel il ne peut y avoir un départ de H_2O reformant la double liaison.

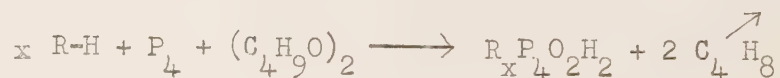


Mais l'acide cyclohexènéphosphonique lui-même n'a jamais été obtenu car il se produirait, selon l'auteur, une polymérisation de type vinylique et le sel de plomb dont il a été question ne serait, en fait, que le dérivé d'un produit polymérisé.

Toujours selon Walling, la réaction d'addition de P_2O_4 sur la double liaison serait de type radicalaire, puisqu'il constate, sur elle, un effet catalytique très net de l'azobisisobutyronitrile et un effet inhibiteur non moins marqué de l'hydroquinone. Et, sans pouvoir donner une explication détaillée du mécanisme, il pense toutefois que ce dernier implique une attaque sur la double liaison par un radical de structure partielle $P-O^\bullet$ (possibilité déduite du résultat de l'hydrolyse du phosphate d'isobutène) suivie par celle d'un radical hydrocarboné sur un atome de phosphore.

Ces considérations sur la nature de la réaction sont d'ailleurs à rapprocher de celles de Garwood sur la réaction du phosphore avec les oléfines en présence de peroxyde.

L'auteur observe, avec le peroxyde de ditertiobutyle, une libération pratiquement quantitative d'isobutène. Cela, et l'analyse des produits phosphorés formés, lui permettent d'écrire la réaction globale suivante :

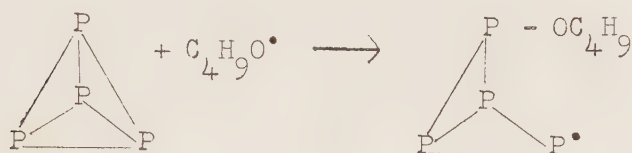


RH représentant la molécule d'oléfine.

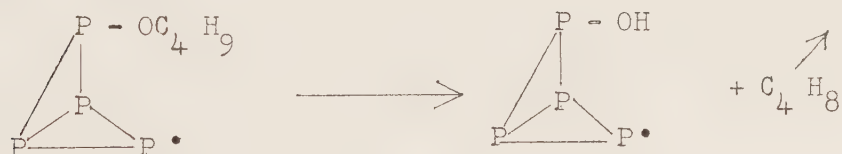
Il a été établi que le premier produit de décomposition du peroxyde de ditertiobutyle est le radical :



Garwood admet que ce radical attaque ensuite la molécule tétraatomique de phosphore suivant :



Cette molécule activée pouvant alors réagir sur l'oléfine et laisser partir l'isobutène, sans que l'on puisse préjuger de l'ordre des deux réactions :



Cette étape initiale où agissent seulement le phosphore et le radical butoxy est prouvée par le fait que le peroxyde, décomposé dans le n-dodécane, ne donne pas lieu, en absence de phosphore, à une production d'isobutène mais que, par contre, en sa présence, le peroxyde fournit la quantité théorique, ou presque, d'isobutène aussi bien avec le n-dodécène qu'avec le n-dodécane.

Nous constatons donc, en conclusion, qu'il s'agisse d'oxygène gazeux ou sous forme de peroxyde, l'accord des auteurs sur un mécanisme radicalaire de la réaction du phosphore sur les oléfines.

PARTIE EXPERIMENTALE -

Nous avons envisagé, pour notre part, la réaction du phosphore blanc, en présence d'oxygène et à la température ordinaire, sur le cyclohexène, le styrène, l'acide cinnamique, le décène, les alcools allylique et propargylique, le chlorure d'allyle.

Nous avons d'abord étudié, dans le cas du cyclohexène, les conditions pratiques de la réalisation de cette réaction, puis étendu sa technique aux autres substances. Enfin, nous avons fait l'étude de quelques réactions sur les produits dérivés du cyclohexène et du styrène.

I - MODE OPERATOIRE GENERAL -

1) Les réactifs.

Au nombre de quatre, ils comprennent :

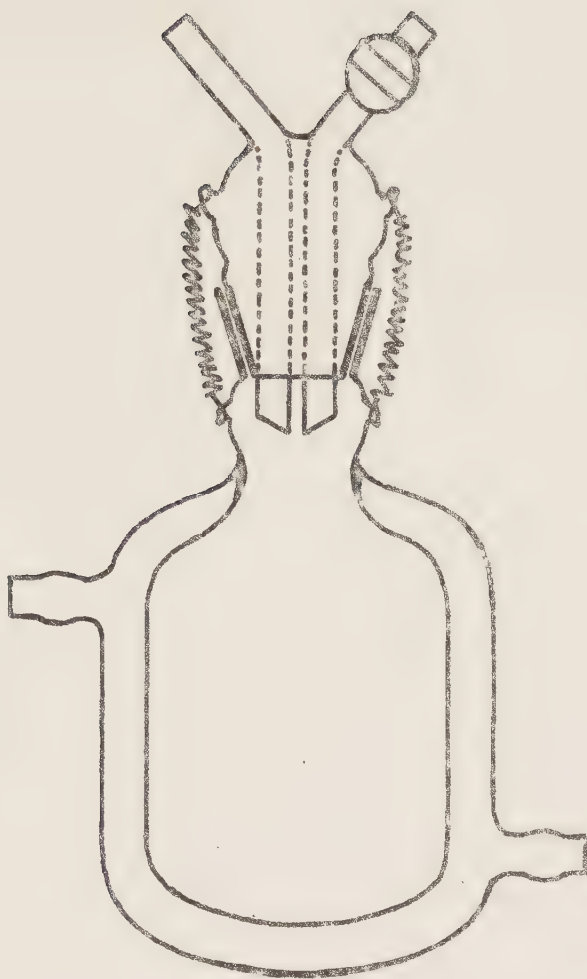
- l'hydrocarbure non-saturé, anhydre,
- du benzène, anhydre, comme solvant,
- du phosphore blanc en poudre,
- l'oxygène d'un réservoir mesureur, sous une pression d'eau de 50 à 70 cm.

Les proportions des réactifs sont les suivantes :

- 0,5 moles d'hydrocarbure (+ un léger excès) par atome de phosphore.
- une quantité de benzène égale à 4 à 6 fois celle de l'hydrocarbure.

2) L'appareillage.

Il consiste en une fiole à réaction de 150 ml environ, à double paroi et thermostatisée à 20° ou 30° par circulation d'eau. Cette fiole, fixée sur une secoueuse, est reliée, par l'intermédiaire d'un circuit desséchant ($H_2SO_4 - CaCl_2$), au réservoir d'oxygène.



Fiole à réaction.

3) Chargement des réactifs.

Le phosphore blanc, fondu dans l'eau chaude à 60 - 70°, est mis en poudre fine par agitation mécanique jusqu'au refroidissement. Il est filtré sur buchner, lavé à l'acétone et à l'éther, puis essoré. Il peut être alors manipulé à l'air, sans qu'il s'enflamme, dans les quelques minutes qui suivent.

Dans la fiole, contenant la moitié de la quantité nécessaire de solvant, on introduit rapidement le poids voulu de phosphore. On ajoute ensuite l'hydrocarbure non saturé, puis le reste du solvant, en rinçant soigneusement les parois du récipient afin d'éviter une explosion lors de la purge à l'oxygène.

La fiole est fermée, mise sur la secoueuse, et reliée au réservoir d'oxygène. On purge (500 ml environ) et l'on met en route l'agitation et la circulation d'eau. On suit la réaction en notant les volumes d'oxygène absorbés en fonction du temps.

4) Séparation du produit formé.

Le mélange réactionnel est filtré sur buchner, et le phosphorate ainsi séparé est lavé rapidement au benzène puis à l'essence A et mis à sécher sous vide.

II - REACTION DU PHOSPHORE ET DE L'OXYGENE AVEC LE CYCLOHEXENE -

Les premières manipulations effectuées en vue d'obtenir le phosphorate de cyclohexène $C_6H_{10}P_2O_4$ ne donnaient lieu qu'à des réactions incomplètes où le volume d'oxygène absorbé était toujours très inférieur à celui correspondant à 2 et même 1,5 atomes par atome de phosphore.

Nous avons donc été amenés à mettre au point une technique de la réaction et c'est à la suite d'assez nombreuses expériences que nous avons mis en évidence les principaux facteurs qui influent sur la conduite de cette réaction.

a) Granulation du phosphore.

Le produit de réaction formé, insoluble dans le milieu, enrobe les grains de phosphore et les préserve ainsi d'une action ultérieure des autres réactifs.

Avec les mêmes quantités de réactifs et dans les mêmes conditions (température et agitation), plus la granulation du phosphore est fine plus la réaction est complète. Les courbes (I) et (II) de deux expériences caractéristiques illustrent ce résultat.

b) Quantité de solvant par rapport à celles de cyclohexène et phosphore -

Cyclohexène et phosphore étant mélangés en quantités stoechiométriques, le benzène doit être en quantité suffisante pour éviter la formation d'un milieu trop pâteux. Cette quantité de solvant doit être au moins 6 fois celle de cyclohexène (soit environ 10 ml de benzène/g de phosphore).

Dans une expérience, telle que celle représentée par la courbe (III), où le poids de solvant est seulement 4 fois celui de cyclohexène, la réaction est très vite bloquée.

Le remplacement du solvant par le cyclohexène lui-même peut être valable car la vitesse d'absorption de l'oxygène est un peu plus grande, mais la seule expérience effectuée par nous a été interrompue par explosion et nous n'avons pas insisté dans cette voie.

c) Agitation -

L'agitation a son importance et doit être suffisamment vigoureuse dès le départ. Sinon, et sans que cela influe sur la vitesse d'absorption du début, la réaction est bloquée bien avant que ne soient consommés 2 atomes d'oxygène par atome de phosphore. L'influence de ce facteur est mise en évidence par les courbes (IV), (V) et (VI) de 3 expériences réalisées, toutes choses égales par ailleurs, avec différentes vitesses d'agitation.

Synthèse du phosphorate -

En suivant le mode opératoire général et, tenant compte des résultats précédents, nous avons réalisé, pour avoir le produit en quantité suffisante, un certain nombre d'opérations.

Nous n'avons cependant pas toujours pu éviter l'explosion provoquée par des particules de phosphore projetées dans la partie supérieure de l'appareil qui sèchent et s'enflamment.

Nous présentons à la suite les courbes relatives à quelques manipulations, sur lesquelles on peut constater :

1° - Que le rendement, calculé à partir du volume d'oxygène absorbé est en moyenne de 90 - 95 % (le rendement en poids du phosphorate étant inférieur par suite des pertes mécaniques lors de la séparation).

2° - Que, si quelquefois il semble bien y avoir deux étapes dans la réaction avec un point de cassure sur la courbe (VII et IX), souvent cette cassure de la courbe n'est pas nette (VIII, X et XI) et ne permet pas d'affirmer qu'il y a deux stades dans l'addition du phosphore et de l'oxygène sur la double liaison (formation de $C_6H_{10}P_2O_3$ puis de $C_6H_{10}P_2O_4$).

Résultat -

Poudre cristalline blanche ou jaune pâle, excessivement hygroscopique mais très stable dans l'air sec.

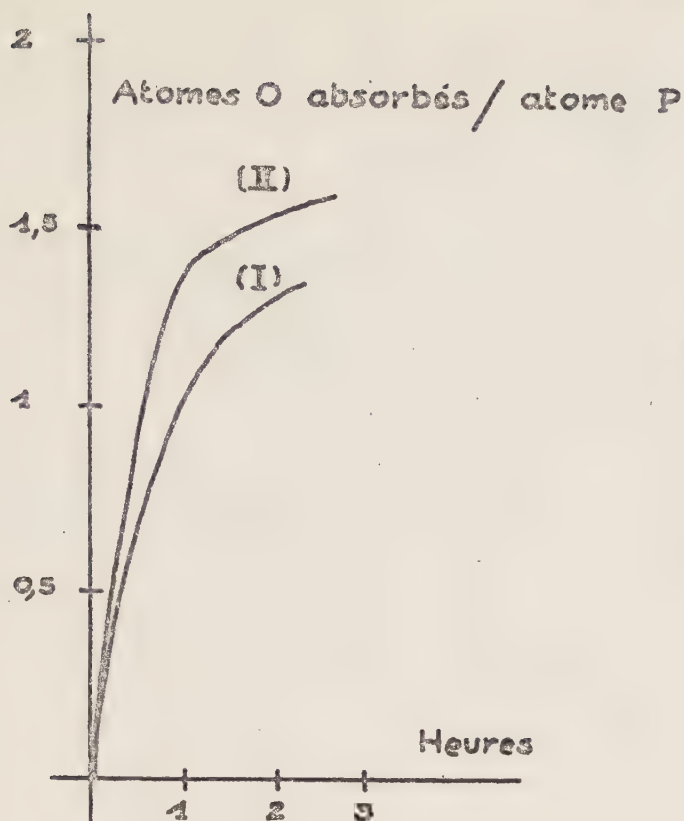
Insoluble dans les solvants organiques classiques, le diméthylformamide excepté. Soluble, avec réaction, dans l'eau (forte odeur de phosphine) et dans l'alcool, sans point de fusion net.

Analyse $C_6H_{10}P_2O_4$:

Calc. % :	C 34,6	H 4,84	P 29,8
Tr.	33,2	5,24	28,6

Rendements : de 70 à 80 %.

Courbes (I) et (II)

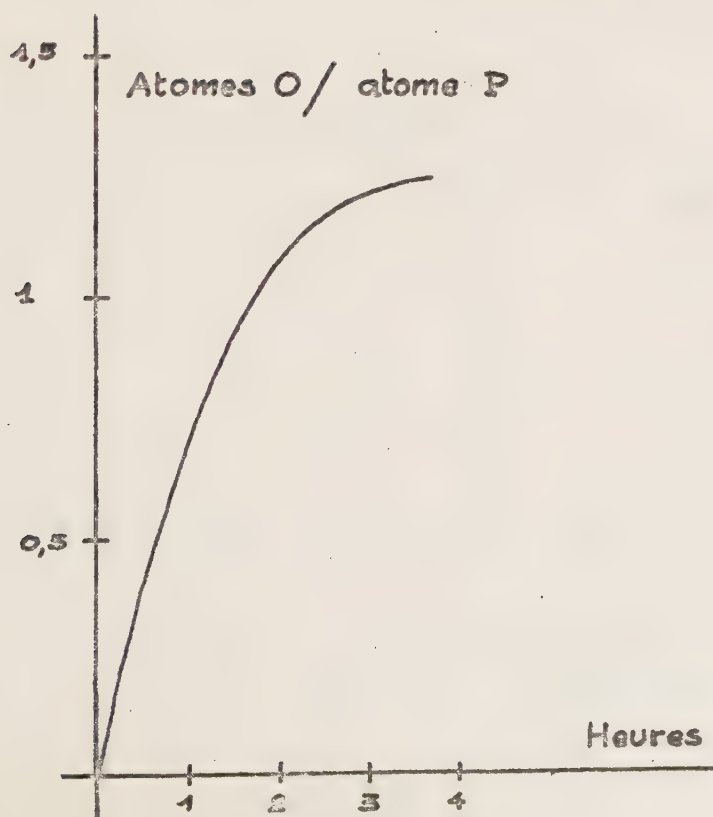


I et II

Phosphore	: 3,2 g.
Cyclohexène	: 4,3 g.
Benzène	: 25 g.
t°:	50°c.

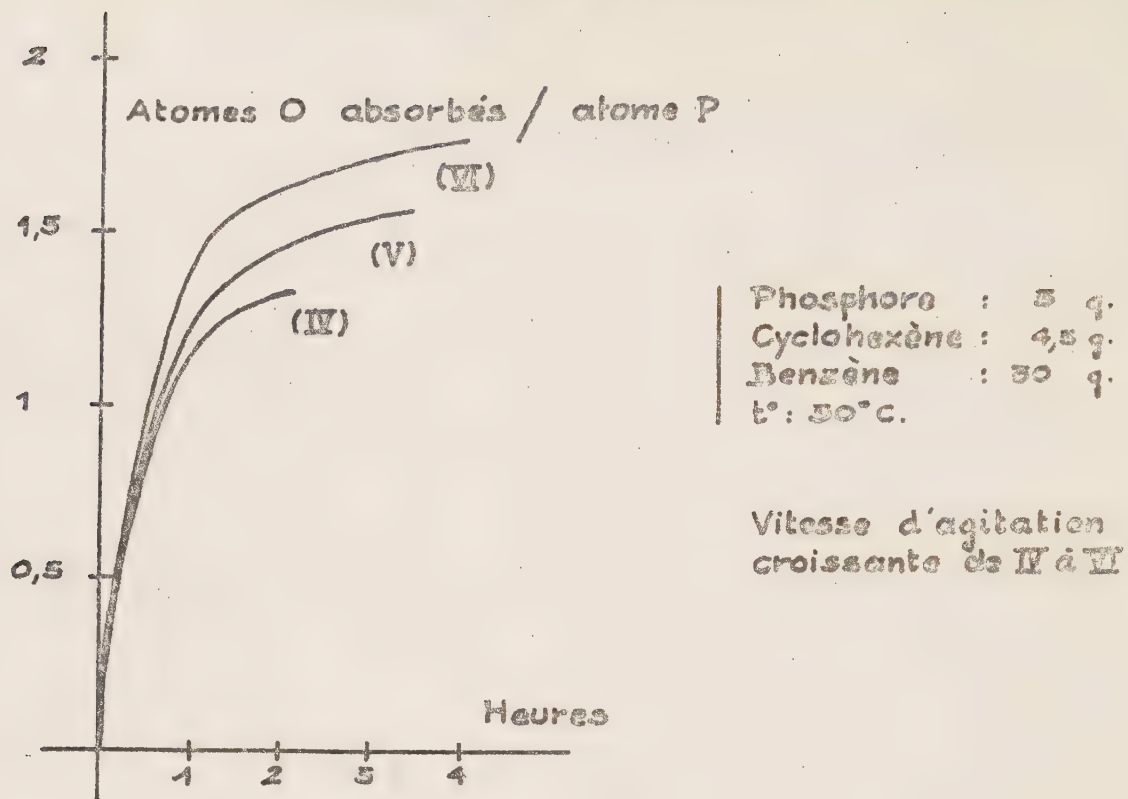
I: Granulation grossière.
II: Granulation fine.

Courbe (III)

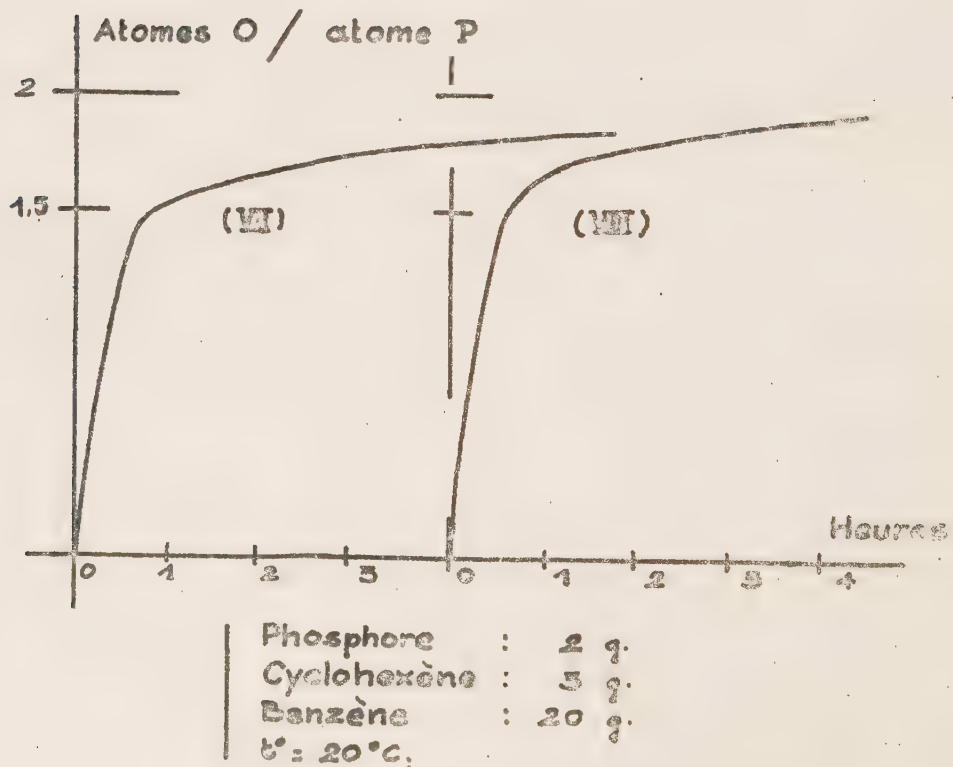


Phosphore	: 4,2 g.
Cyclohexène	: 6 g.
Benzène	: 24 g.
t°:	30°c.

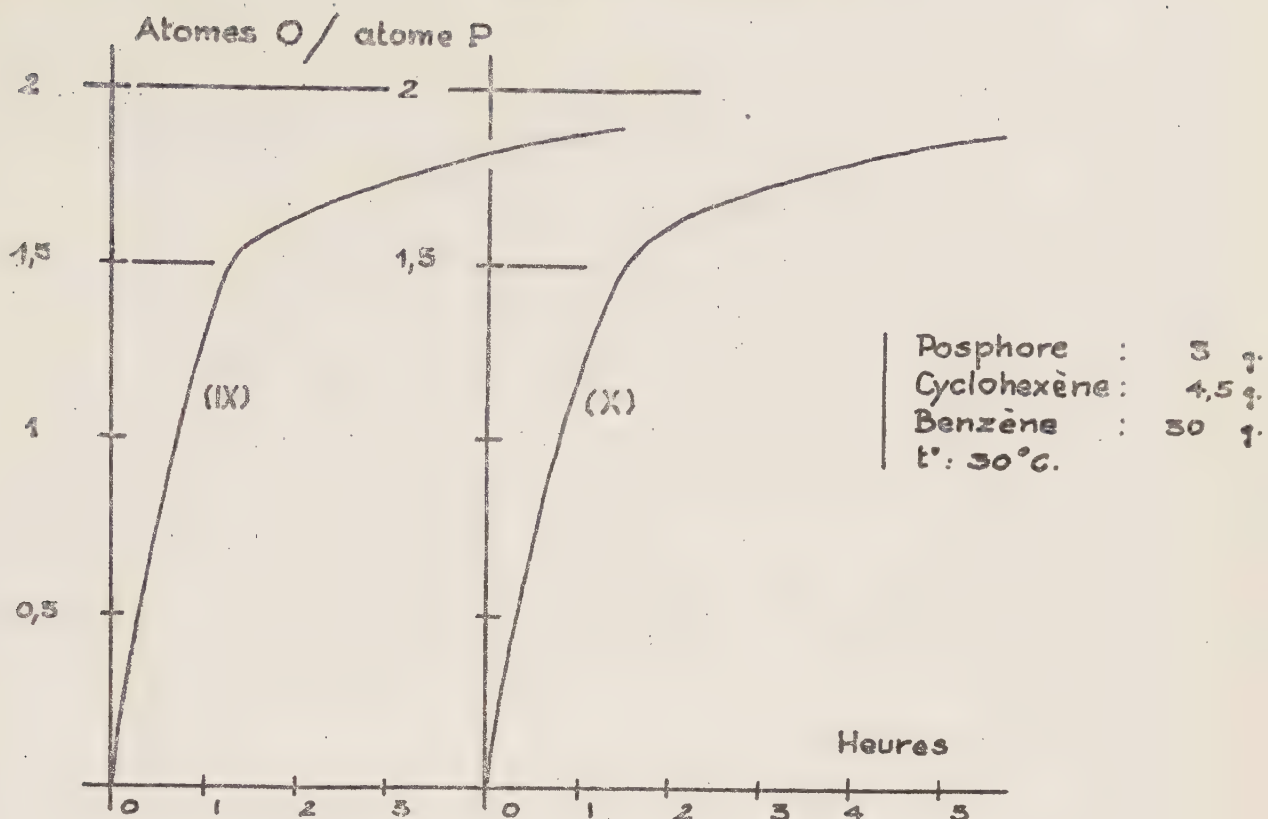
Courbes (IV) à (VI)



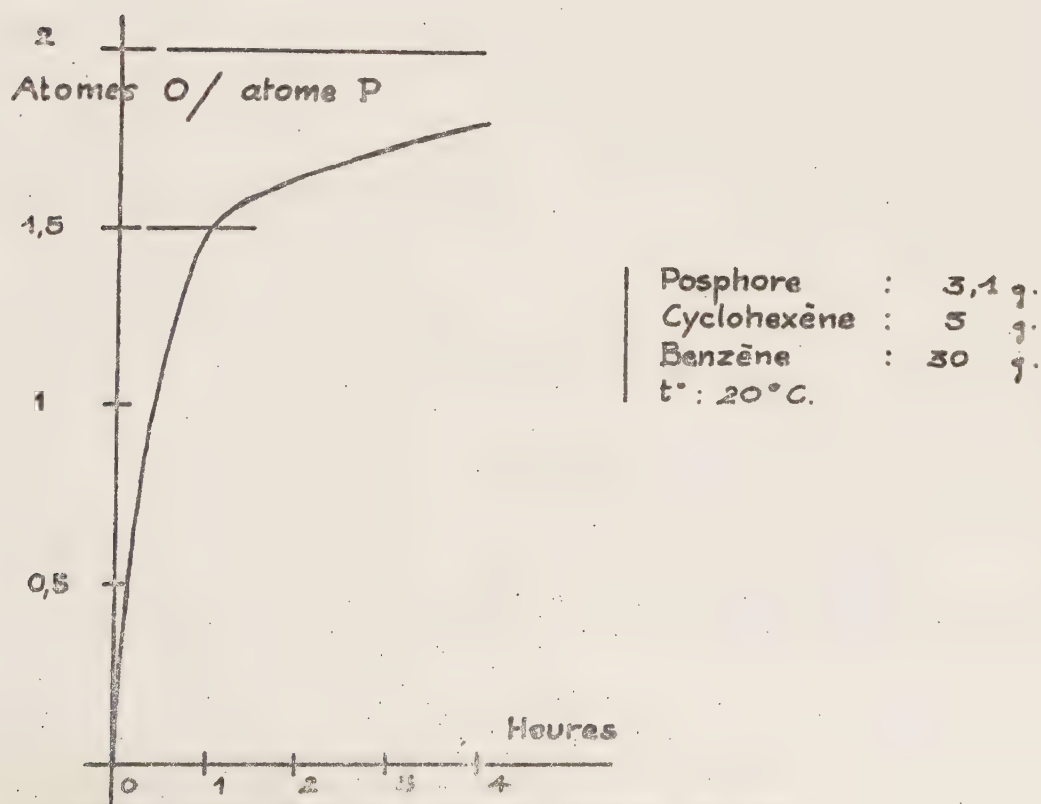
Courbes (VII) et (VIII)



Courbes (IX) et (X)



Courbe (XI)



III - REACTION DU PHOSPHORE ET DE L'OXYGENE AVEC DIVERS COMPOSES ETHYLENIQUES -

1) Styrène.

La réaction est la même qu'avec le cyclohexène, l'absorption d'oxygène étant tout à fait semblable.

On donne plus loin la courbe représentative d'une manipulation.(XII).

Résultat :

Solide blanc cristallisé, très hygroscopique, présentant exactement le même aspect et les mêmes propriétés que le dérivé du cyclohexène.

Analyse $C_8H_8P_2O_4$

% P Calc. : 26,92 Tr. : 26

Rendement : 90 % (calculé sur l'oxygène consommé).

2) Décène-1.

Réactifs :	Phosphore blanc	3 g
	Décène-1	7 g
	Benzène	30 g. t=25°

Volume d'oxygène absorbé : 2,100 l

Théoriquement pour $C_{10}H_{20}P_2O_4$: 2,280 l

Résultat :

Produit jaune clair, hygroscopique.

Rendement : 92 % (calc. sur l'oxygène) 70 % (calc. sur la quantité obtenue).

3) Acide cinnamique.

La réaction :

Elle est moins facile qu'avec les précédents composés. En suivant l'absorption d'oxygène on constate :

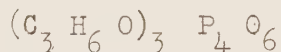
- une période d'inhibition de 10 à 15 mn.

4) Alcools allylique et propargylique. Chlorure d'allyle.

Avec l'alcool allylique :

Phosphore blanc	: 2 g (0,064 at.)
Alcool	: 2,3 g (0,04 m.)
Benzène	: 20 g.

on observe une consommation d'oxygène de 1 l. environ. Ceci peut correspondre, comme l'affirme Willstätter (11) à la formation du composé :



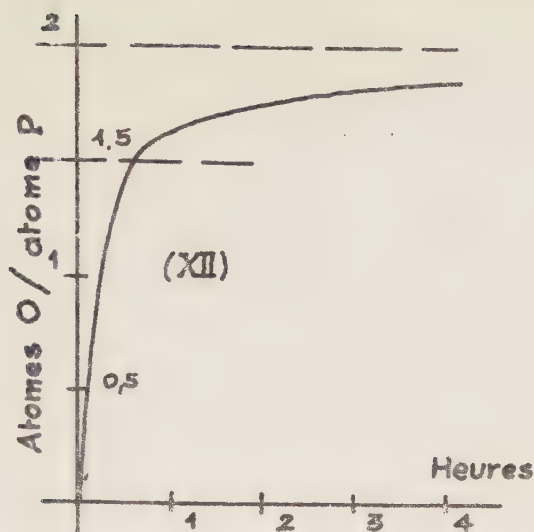
(Théoriquement, dans le cas présent : consommation d'oxygène de 0,94 l.)

Nous n'avons pas étudié cette réaction plus à fond.

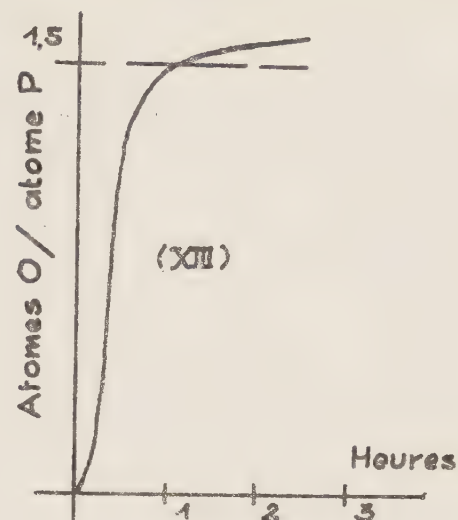
Avec l'alcool propargylique, il y a aussi réaction, avec absorption d'oxygène. Mais celle-ci reste faible (1 atome O/atome P environ).

Quant au chlorure d'allyle, il ne réagit pas dans les conditions employées par nous.

Courbes (XII) et (XIII)

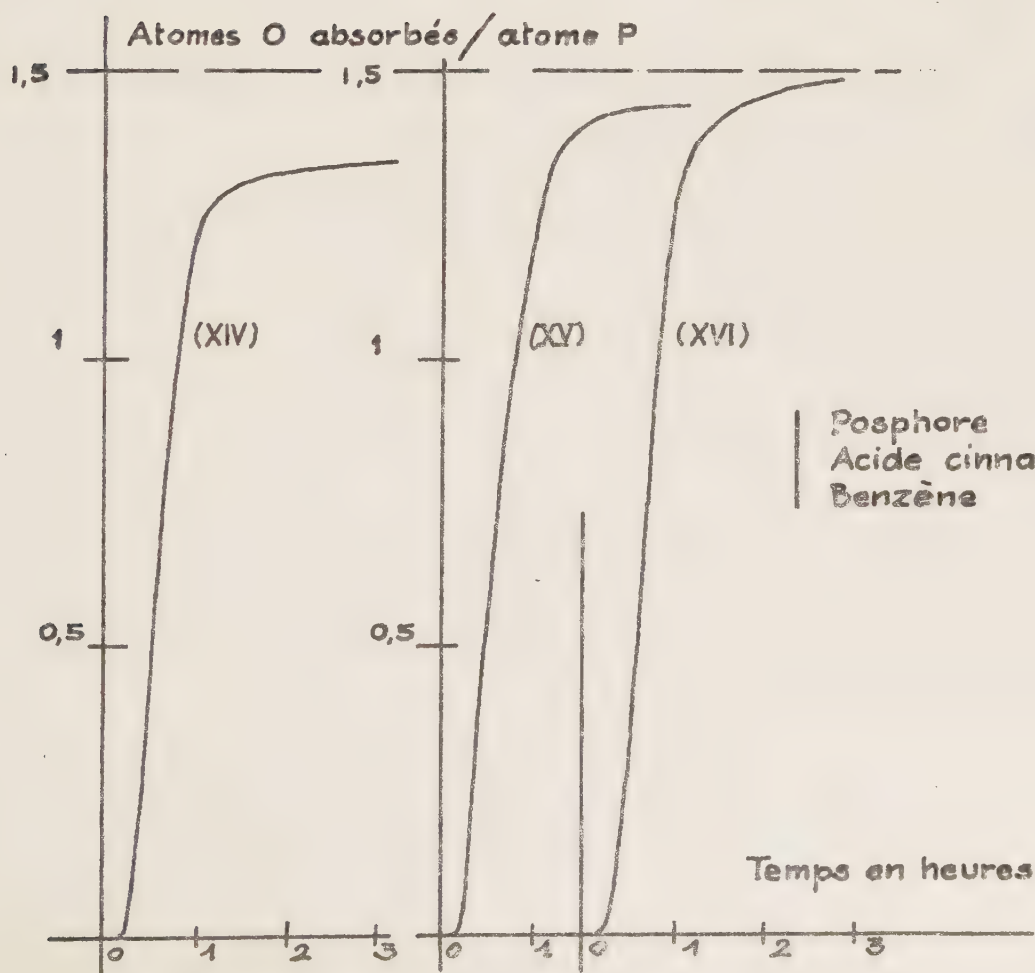


Posphore :	2 g.
Styrène :	5 g.
Benzène :	30 g.



Posphore :	1 g.
Acide cinnamique :	2,4 g.
Benzène :	10 g.

Courbes (XIV) à (XVI)

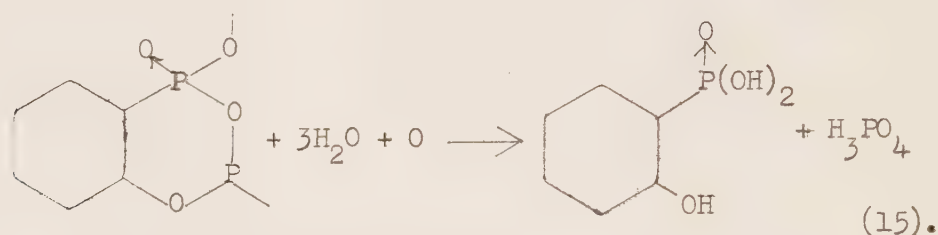


Posphore :	2 g.
Acide cinnamique :	5 g.
Benzène :	20 g.

IV - ETUDE DES DERIVES DU CYCLOHEXENE ET DU STYRENE -

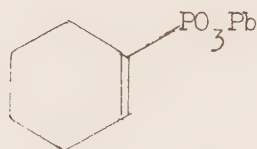
1) Hydrolyse oxydante du phosphate de cyclohexène -

L'hydrolyse et l'oxydation simultanée d'une molécule de phosphate conduisent théoriquement à la formation d'une molécule d'acide orthophosphorique et d'une molécule d'acide hydroxyphosphonique.



En traitant la substance par l'acide nitrique concentré, nous avons effectivement obtenu :

- Une quantité importante d'acide phosphorique, moins d'une molécule par mole de substance cependant.
- Le sel de plomb de l'acide cyclohexènegphosphonique :



Mais les essais entrepris pour obtenir, à partir de ce sel, l'acide correspondant sous forme cristallisée (*) ou son ester méthylique distillable, montrent que ces produits sont à l'état de polymères, comme doit déjà l'être, d'ailleurs, le sel de plomb.

(*) L'acide ~~cyclohexanephosphonique~~ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PO}_3\text{H}_2$ que nous avons préparé par ailleurs, cristallise au contraire très bien.

a) Hydrolyse oxydante -

Le phosphate est introduit, par petites portions, dans l'acide nitrique à 40 %, refroidi à 0° (1 g environ pour 20 ml d'acide). Après réaction vive, on dilue 6 à 8 fois avec de l'eau et l'on porte au bain-marie pendant 1 heure.

b) Séparation de l'acide phosphorique formé -

La solution refroidie, est amenée à pH 4 par l'ammoniaque ; puis l'acide phosphorique est précipité, en milieu ammoniacal, sous forme de phosphate ammoniaco magnésien selon la méthode habituelle.

Les poids de pyrophosphate de magnésium correspondants donnent des pourcentages de phosphore allant de 10 à 11 %.

Exemple :

pds de substance hydrolysée	pds $Mg_2P_2O_7$	P %
1,07 g	0,3975 g	10,5

Théoriquement pour 1 P de $C_6H_{10}P_2O_4$: 14,9 %.

c) Sel de plomb de l'acide phosphonique -

Après séparation de l'acide phosphorique, la solution est neutralisée par l'acide nitrique et le sel de plomb précipité par $Pb(NO_3)_2$.

Ce sel est ensuite filtré, lavé à l'eau, et séché à l'étuve.

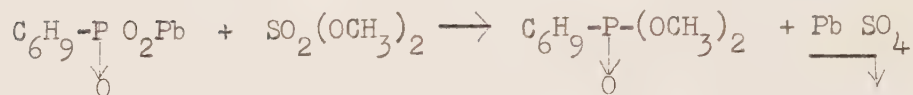
Analyse :

P :	8,7 %	8,9 %
Pb :	57,5 %	

Calc. pour $C_6H_9PO_3Pb$	P : 8,43 %
	Pb : 56,4 %

Calc. pour $C_6H_{10}(OH)PO_3Pb$	P	: 8,04 %
	Pb	: 53,8 %

- Estérification par le sulfate de méthyle.



On chauffe au bain-marie, plusieurs heures, un mélange, dans l'alcool absolu, de sel de plomb et de sulfate de méthyle en léger excès. Après séparation de $PbSO_4$ formé et évaporation de l'alcool, l'essai de distillation conduit à un résidu visqueux non distillable.

- Action de H_2S .

On fait passer H_2S dans une suspension fine du sel de plomb dans l'eau, et on sépare le sulfure de plomb ainsi formé. Des essais effectués sur de faibles quantités montrent que cette séparation est quantitative :

Avec 0,379 g de sel de plomb :
 0,256 g de PbS
 (Théoriq. 0,247 g)

Mais l'acide phosphonique ne cristallise pas de la solution aqueuse, progressivement concentrée. Après élimination totale de l'eau, il reste un produit résineux non cristallisable.

2) Etude quantitative de l'oxydation du phosphorate.

La substance est oxydée par le mélange $KBrO_3/KBr$ en milieu acide.

L'excès de brome titré par iodométrie, donne, par différence avec un essai témoin, le nombre d'atomes d'oxygène fixés par molécule de substance.

Mode opératoire :

Réactifs :	KBrO ₃	0,2 N	(5,57 g/l)
	KBr	0,7 N	(83,3 g/l)
	IK	10 %	
	S ₂ O ₃ Na ₂	0,1075 N	

Dans un flacon bouché émeri de 250 ml, où l'on a versé 20 à 50 ml d'eau, 2 fois la quantité théorique du mélange bromure 0,7N/ bromate 0,2 N, et 2 à 5 ml d'HCl concentré, on introduit 0,2 à 0,6 g de produit.

Après agitation magnétique de 20 à 60 mn, on ajoute 20 à 40 ml de IK 10 % et l'on dose l'iode libéré par le thiosulfate. L'opération est réalisée simultanément sur un essai témoin.

Résultats :

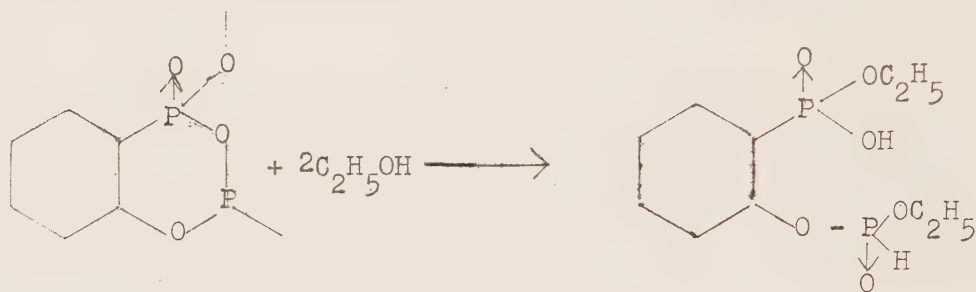
Essais	g subst.	moles x 10 ⁴	ml KBr	ml KBrO ₃	temps agit. mn	ml IK	ml S ₂ O ₃ Na ₂	moles KBrO ₃ x 10 ⁴	Atomes O /mole de produit
1	0,2	9,61	5	20	20	20	16,2	2,9	0,905
2	0,227	10,5	-	-	60	-	18,2	3,27	0,9
3	0,567	27,25	10	40	60	40	46,1	8,26	0,91

3) Action de l'éthanol sur le phosphorate de cyclohexène.

Après alcoolyse du produit, on obtient, par distillation, du diéthylphosphite (C₂H₅O)₂ POH et un résidu solide visqueux.

Il est ainsi mis en évidence, de nouveau, la polymérisation du dérivé de l'acide hydroxycyclohexènéphosphonique. Mais ce résultat a surtout l'avantage de prouver, comme le pense Walling (15), que l'atome de phosphore lié au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène est au stade d'oxydation d'un phosphite.

Une écriture possible de la réaction initiale pourrait être :



Partie expérimentale :

20 g de substance sont dissous dans 125 ml d'alcool absolu, chauffé 2 heures à reflux. On sépare ensuite un précipité jaune, formé en quantité peu importante pendant le chauffage. On évapore l'alcool, et on distille sous pression réduite.

Résultat :

Eb₁₆ : 70 - 90° C : 4,6 g d'un liquide incolore
 $n_D^{25} = 1,408$ Rdt : 34,7 %

Redistillation :

Eb₁₆ : 76-84° C : 2,5 g d'un liquide incolore
 $n_D^{20} = 1,4083$

Le produit correspond, d'après la littérature, à :

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{H}$ Eb₁₅ = 75° C
 $n_D^{20} = 1,4080$ et 1,40823 (19)

Analyse. $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_3\text{P}$.

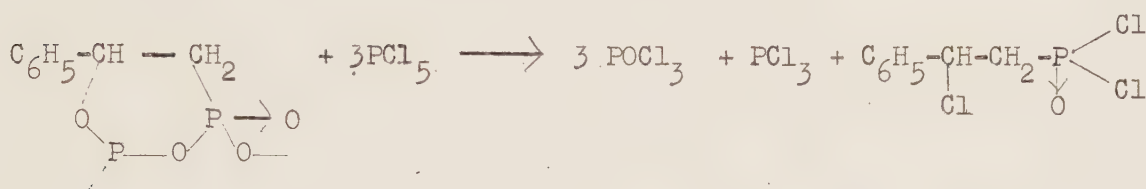
% P calc. : 22,4 %

Tr. : 22 %

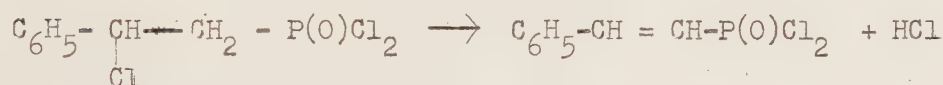
4) Action de PCl_5 sur le phosphate de styrène.

Theorie.

PCl_5 réagit sur le phosphate en coupant sa molécule par chloruration, donnant ainsi des produits distillables.



Mais simultanément, puis lors de la distillation, la molécule perd 1 HCl :



Nous avons isolé ce dichlorure et préparé à partir de lui, l'acide phosphonique correspondant $C_6H_5-CH=CH-P(O)(OH)_2$ par hydrolyse puis l'ester éthylique de ce dernier par la réaction :



Partie expérimentale.

a) Action de PCl_5 .

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, on mélange :

30 g (0,13 m). de phosphate

85 g (0,41 m) de $\text{P} \cdot \text{Cl}_5$.

On chauffe, en un point, ce mélange de poudres pour déclencher la réaction. Celle-ci, très exothermique, conduit rapidement à un liquide brun rouge qui est ensuite chauffé 2 heures au bain-marie.

On filtre, on élimine, sous pression réduite, les produits volatils, récupérés dans un piège à carboglace, et on distille sous vide.

Résultat :

- 56 g de produits volatils (POCl_3 en majeure partie)
- 8,8 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\text{CH-POCl}_2$ Rdt = 31 %

Huile jaune visqueuse qui cristallise.

$\text{Eb}_3 = 148\text{-}52^\circ \text{ C}$ $\text{Eb}_{2,5} = 142 - 45^\circ \text{ C}.$

Littérature (20) : $\text{Eb}_2 = 139^\circ \text{ C}$ $\text{F} = 71\text{-}2^\circ \text{ C}.$

b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\text{CH-PO(OH)}_2.$

Quelques grammes de dichlorure sont hydrolysés dans l'eau froide. On porte ensuite à l'ébullition. De la solution refroidie, on sépare par cristallisation l'acide phosphonique correspondant $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\text{CH-PO(OH)}_2$:

Cristaux blancs en plaques $\text{F} = 154^\circ$

Solubles dans le bromure d'éthylène à chaud, recristallisent à froid : $\text{F} = 146 - 7^\circ.$

Littérature :

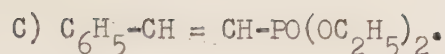
$\text{F} = 154,5^\circ - 155^\circ$ (de l'eau) (21).

$\text{F} = 146^\circ$ (du bromure d'éthylène) (22).

Dans les deux cas, les auteurs préparent cet acide phosphonique par action de PCl_5 sur le styrène. Mais il n'est pas précisé si le produit ainsi obtenu est la forme cis ou trans.

Analyse $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{P}$

Calc. % = C	52,20	H	4,9	P	16,85
Tr. =	52,25		5,24		16,80



Dans un ballon de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une boule à brome et d'un agitateur, on additionne progressivement à 150 ml d'alcool absolu :

3,12 g de sodium (0,136 atg.)

On ajoute ensuite lentement, 15 g (0,068 moles) de dichlorure dissous dans 50 ml de benzène sec. On chauffe, en agitant, trois heures au bain-marie. Après filtration du chlorure de sodium formé et évaporation du solvant, on obtient par distillation sous vide :

7,6 g de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ Rdt = 46 %

Liquide jaune, huileux.

$\text{Eb}_{2,5} = 164^\circ$ $n_D^{25} = 1,5255$ $d_4^{25} = 1,112$

R.M. Calc. : 64,54

Tr. : 66,2

Littérature (23) :

$\text{Eb}_2 = 138^\circ$ $n_D^{20} = 1,5325$ $d_4^{20} = 1,1082$

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$.

Calc. % : C 59,75 H 7,11 P 12,92

Tr. : 59,10 7,34 12,54

B - REACTION DU PHOSPHORE ET DE L'OXYGENE SUR L'OXYDE DE CYCLOHEXENE.

Envisagée par nous pour obtenir le phosphate de cyclohexène $C_6H_{10}P_2O_4$ par une nouvelle voie, cette réaction aboutit en fait à la formation du composé $C_6H_{10}P_2O_5$, par fixation, là encore, de P_2O_4 sur la molécule organique.

Partie expérimentale.

Le mode opératoire est exactement le même que celui suivi pour la réaction avec le cyclohexène.

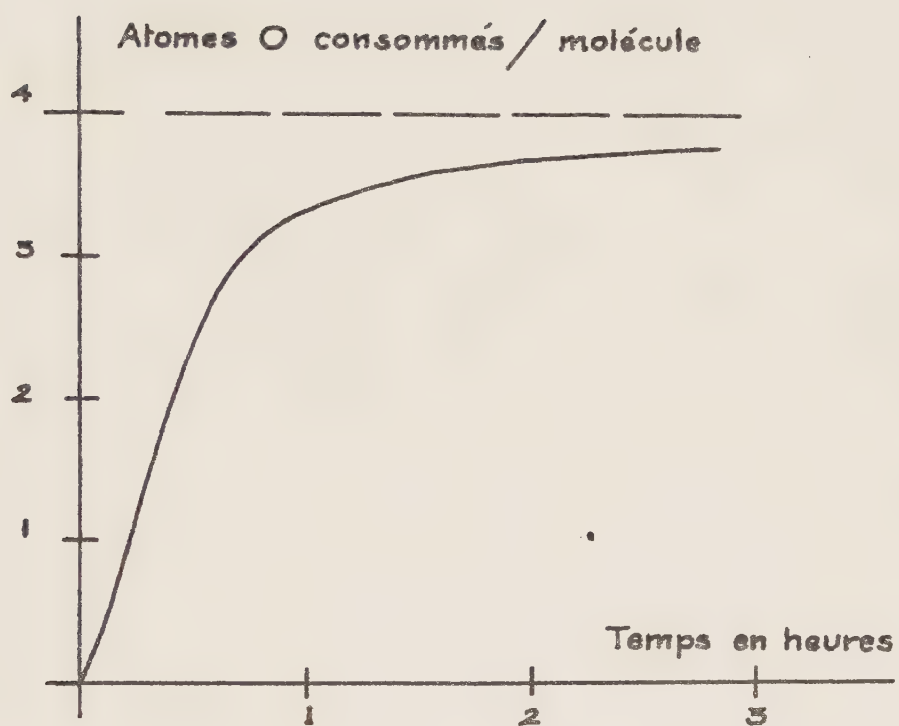
Phosphore blanc et oxyde de cyclohexène sont mélangés en quantités stoechiométriques (2 atomes P par molécule) dans le benzène.

Exemple :

P blanc en poudre	2 g	(0,0645 atg.)
$C_6H_{10}O$	3,2 g	(0,032 moles)
benzène	30	g

La courbe d'absorption d'oxygène est représentée à la page suivante (courbe XVII).

Courbe (XVII)



Rendements en $C_6H_{10}P_2O_5$:

95 % calc. sur l'oxygène absorbé.

75-80 % calc. sur le poids obtenu après filtration et lavages.

Le produit se présente sous forme de poudre blanche hygroscopique, analogue aux phosphorates.

C - REACTION DU PHOSPHORE ET DE L'OXYGENE AVEC LES ALCOOLS.

Partie bibliographique.

Le phosphore, blanc ou rouge, réagit sur les alcools aliphatiques, à haute température et sous pression.

En 1906 Berthaud (24) a réalisé cette réaction en chauffant à 250° , pendant plusieurs heures, en tube scellé, du phosphore blanc avec de l'alcool méthylique ou éthylique. Il obtenait ainsi des mélanges d'alkylphosphines et de leurs produits d'oxydation (acides alcanephosphoniques ou alcanephosphoneux).

Il a été établi depuis par Senderens (25) et, plus récemment, par Volfkovich, Kuskov et Koroteeva (26), qu'il se produit dans cette réaction une déshydratation intramoléculaire de l'alcool, l'eau formée réagissant sur le phosphore pour donner des produits qui réagissent à leur tour sur l'alcool et conduisent aux composés organiques du phosphore.

Une réaction assez semblable avec le phénol est d'ailleurs rapportée par les derniers auteurs cités (26) : en chauffant du phénol, ou un mélange de phénol et de phénoxyde de sodium avec du P rouge sous pression et en présence d'eau, ils obtiennent un mélange de composés organophosphorés dont la phénylphosphine, la diphénylphosphine et le triphénylphosphate.

Mais en ce qui concerne les alcools, et plus précisément les alcools aliphatiques saturés, la réaction devient très facile si l'on opère en présence d'oxygène.

C'est ce qu'ont réalisé M.L. Ernsberger et J.W. Hill (27), par brassage, dans l'oxygène, d'une suspension de phosphore blanc dans l'alcool à une tem-

pérature de 50 à 70° C.

Opérant sur les alcools éthylique, propylique, isopropylique, n-butylique et n-hexylique, les auteurs obtiennent les dialcoylphosphites correspondants, de formule générale $(RO)_2POH$.

Signalons enfin, en raison de la parenté des produits formés et pour présenter une bibliographie complète des réactions du phosphore élémentaire sur les composés organiques, la réaction du phosphore blanc sur les disulfures organiques simples ou mixtes.

Cette réaction a été faite par D.R. Stevens et R.S. Spindt (28) sur :

Bu_2S_2 , $Me S_2 Am$, $(PhCH_2)_2 S_2$, et le disulfure de dicyclohexyle $(C_6H_{11})_2 S_2$.

Par agitation du phosphore dans le disulfure, sous atmosphère d'azote, à des températures voisines de 200° C, ils obtiennent le trialcoylthiophosphite $(RS)_3P$ (ou phosphorotrithioïte de trialcoyle).

G.D. McLeod et Ed. L. d'Ouville (29) opèrent au sein d'un solvant (cyclohexane, diméthylcyclohexane ou décaline) avec :



à des températures allant de 170° à 210°, sous atmosphère d'azote.

Partie expérimentale.

Mode opératoire.

On utilise le même appareillage que celui décrit au paragraphe A de ce chapitre. Quelques grammes de P blanc sont mis en suspension dans 20 à 50 ml d'alcool. On agite cette suspension, maintenue vers 40°, en atmosphère d'oxygène, pendant quelques heures. Lorsque tout le phosphore a disparu et que cesse l'absorption d'oxygène, on transvase la solution, et, après évaporation de l'alcool en excès, on distille sous pression réduite et sous atmosphère d'azote.

a) Alcool éthylique.

P blanc 2 g

Alcool éthylique 25 g (théoriq. 6 g) (durée 4 heures)

Oxygène consommé :

1,250 l. volume correspondant, compte tenu des corrections, à 0,106 atg. soit 1,59 at./ at. P.

La rectification donne :

17,1 g d'alcool

2,7 g de diéthylphosphite $(C_2H_5O)_2 POH$

Rdt : 30 %

Liquide incolore

$$Eb_{38-40} : 96-100^\circ \quad n_D^{20} = 1,408.$$

Littérature (19) :

$$Eb_{15} = 75^\circ C \quad n_D^{20} = 1,4080$$
b) Alcool butylique.

Phosphore blanc 4,5 g

Alcool butylique 50 g (théoriq. 22 g)

Oxygène consommé : 0,23 atg. soit 1,45 at./at. P.

On obtient après rectification :

22 g d'alcool butylique

10 g de dibutylphosphite $(C_4H_9O)_2 POH$

Rdt : 35 %

Liquide incolore

$$Eb_{4,5} = 91-2^\circ \quad n_D^{20} = 1,422$$

Littérature (30) :

$$Eb_8 = 116^\circ \quad n_D^{20} = 1,423$$

Analyse $C_8H_{19}O_3 P$:

Calc. %	: C 49,5	H 9,86	P 15,95
Tr.	: 49,38	10,1	15,4

D - REACTION DU PHOSPHORE ET DE L'OXYGENE AVEC LES ALDEHYDES.

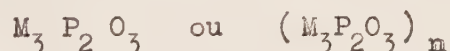
Nous nous sommes aperçus qu'en agitant une solution benzénique d'heptanal avec du phosphore blanc, en présence d'oxygène, il y avait consommation de ces deux derniers réactifs.

La réaction consomme environ 1,5 at. d'oxygène par atome de phosphore. D'où pour le produit, une formule du type :



M représentant la molécule organique.

Le produit obtenu, après élimination du solvant et de l'aldehyde en excès, contient 12 à 13 % de phosphore, ce qui peut correspondre à la formule :



Il semble bien en fait que le produit soit polymérisé.

Partie expérimentale.

L'appareillage est le même que précédemment.

On mélange, dans le benzène, l'aldehyde et le phosphore en poudre fine. On agite plusieurs heures la suspension à 30-40°, en suivant l'absorption de l'oxygène.

Après réaction, on élimine, sous vide, le solvant et l'aldehyde en excès.

à 35° C

P blanc	1 g (0,032 atg.)
Heptanal	5,6 g (0,032 x 1,5 m.)
Benzène	30 g.

Oxygène absorbé : 550 ml^m (durée 2 heures environ)
soit 1,45 at./at. P.

Après élimination du benzène et de l'aldéhyde non réagi, on obtient :

6,8 g de produit (théoriq. 7,35 g)

Produit visqueux, brun foncé. Insoluble dans l'eau,
soluble dans l'acétone, non cristallisable.

Analyse : % P. Tr. : 12,7 %

Calc. pour $(C_6H_{13}CHO)_3 P_2 O_3$: 13,7 %

La réaction, réalisée avec le butanal et le benzaldéhyde, donne le même genre de produits.

DEUXIEME PARTIE

C H A P I T R E I

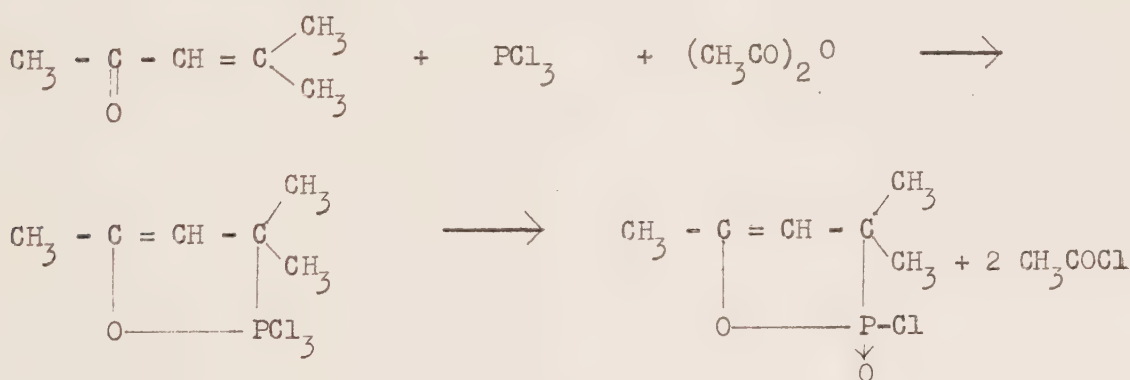
REACTION DE PCl_3 AVEC LES ALCÈNES EN PRESENCE D'ANHYDRIDE ACÉTIQUE

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE ET THEORIQUE -

La réaction de PCl_3 , en présence d'anhydride acétique, sur certains composés éthyléniques ayant une fonction cétone en α est connue depuis de nombreuses années. Elle a été étudiée, en particulier, par CONANT (31), DRAKE et MARVEL (32), INSCHUTZ et ses collaborateurs (33).

Mais il s'agit là d'un cas très particulier où intervient, à part égale, la fonction cétone pour donner des chlorures d'énol-esters phosphoniques cycliques. Il y aurait, selon les auteurs cités, une addition de P Cl_3 en 1 - 4, puis réaction de l'anhydride sur le produit formé.

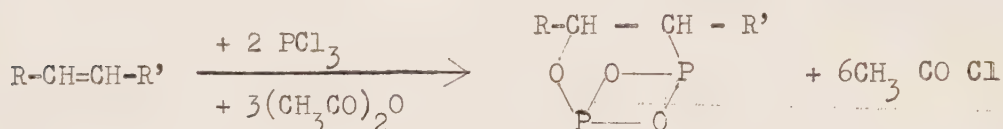
Dans le cas de l'oxyde de mésityle, pour lequel le produit a été isolé de manière certaine, la réaction est la suivante :



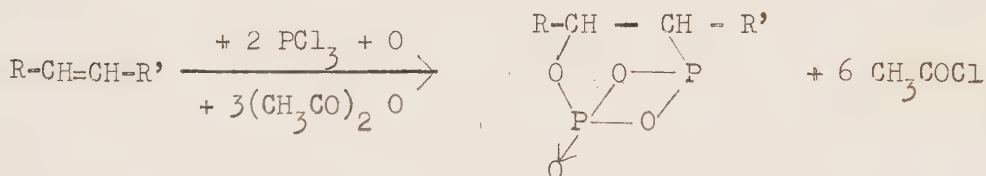
En ce qui concerne les alcènes proprement dits, les seules références connues sont deux brevets déposés en 1954 par R.D. Stayner (34) pour la "California Research Corporation" qui traitent de la préparation d'acides alcènephosphoneux.

D'après l'inventeur, et c'est en cela que son travail nous a intéressé, il y aurait, par action simultanée de PCl_3 et $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, fixation sur la double liaison, de P_2O_3 (ou P_2O_4 si l'on opère en présence d'un courant d'oxygène).

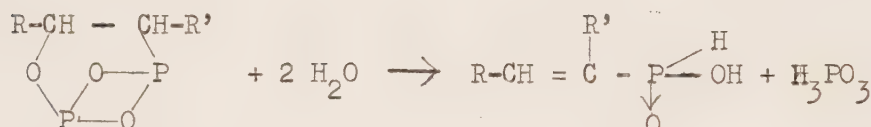
Les produits ainsi formés donnent ensuite par hydrolyse les acides phosphoneux non saturés, correspondants aux alcènes de départ.



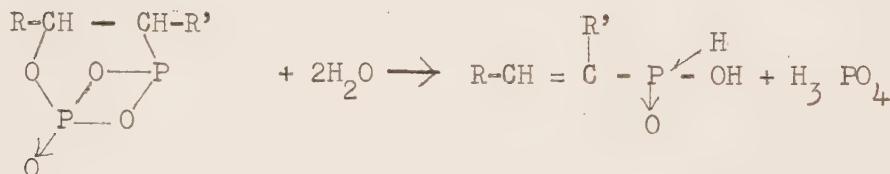
ou en présence d'oxygène :



Par hydrolyse :



Et dans le second cas :



Partant de n-decène, n-dodecène, tetradecène et de polypropène (fraction $\text{C}_{12} - \text{C}_{15}$), l'auteur prépare les acides phosphoneux correspondants et isole, pour les deux premiers alcènes, les produits intermédiaires $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{O}_3$ et $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{O}_4$.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Mode opératoire général.

Dans un ballon de 500 ml, muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur magnétique et d'un disperseur de gaz en verre fritté, relié à une bouteille d'oxygène par l'intermédiaire d'un circuit desséchant ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{Ca Cl}_2$), on mélange :

l'alcène : 1 mole

l'anhydride acétique : 3 moles

P Cl_3 : 4 moles (théoriq. 2 moles).

Pratiquement, on opère sur 0,2 à 0,5 moles d'alcène.

Dès la mise en marche de l'agitation et de la circulation d'oxygène, la réaction démarre. Elle est exothermique. En refroidissant au début, puis en réglant le débit d'oxygène ensuite, on maintient la température vers 50-60° C.

Au bout de 20 à 30 mn, il apparaît un précipité jaune. Puis le milieu vire peu à peu au brun rouge et le précipité se redissout en fin de réaction. Celle-ci peut durer de 4 à 5 heures.

a) Pour isoler le produit intermédiaire formé :

On évapore sous vide la partie volatile du mélange réactionnel. Le résidu est repris par du benzène sec, brassé quelques heures, décanté, lavé au benzène puis à l'éther et enfin filtré et séché sous vide de quelques mm.

b) Dans le cas contraire :

On hydrolyse directement en versant le mélange réactionnel dans l'eau (1 l./mole d'alcène environ). La réaction est vive et très exothermique et l'on conduit l'opération de manière à maintenir

la température entre 70° et 80° C.

Il se forme une couche supérieure brune, insoluble.

On extrait à l'éther, en continu. La solution étherée est extraite à son tour par la soude diluée en excès (pour séparer, sous forme de sel, l'acide phosphoneux de l'alcène non réagi). La solution alcaline est lavée à l'éther (3 fois). De cette solution on reprécipite l'acide sous forme d'huile, en acidifiant par HCl concentré. On extrait de nouveau à l'éther et on lave à l'eau (1 fois).

Cette solution étherée, séchée sur $Mg SO_4$, est finalement évaporée sous pression réduite et le résidu est séché sous vide en présence de potasse.

1) Dodécène.

A partir de :

50 g de dodécène-1	(0,3 m).
91 g d'anhydride acétique	
164 g de PCl_3	

On obtient :

21,5 g de $C_{12}H_{23}-PO_2H_2$ Rdt : 31 %

Produit très visqueux, brun foncé. Insoluble dans l'eau, soluble dans la soude diluée, l'alcool et l'éther.

Dosages P : 12,5 à 12,7 %
Calc. : 13,36 %

Hydrogénation du produit :

En présence de Ni Raney, que ce soit en milieu alcoolique ou aqueux (pH 7), aucune absorption d'hydrogène n'est observée sous pression ordinaire.

L'hydrogénation se fait, par contre, si l'on opère sous pression :

Avec 10 g (0,043 m) de produit, dans l'alcool.

Catalyseur : Ni Raney

p = 60 kg/cm² température : 150 - 200° C.

Consommation H₂ : 0,013 moles soit 0,3 moles H₂/mole de produit.

Avec 13,5 g (0,058 m.) en milieu aqueux (pH 7).

Catalyseur : Ni Raney

Mêmes conditions de température et pression.

Consommation H₂ : 0,0245 moles, soit 0,42 moles H₂/mole de produit.

Ces résultats mettent en évidence une polymérisation probable de la substance (di ou trimérisation).

2) Décène.

a) A partir de :

- 29 g de décène-1 (0,207 m.)
- 64 g d'anhydride acétique
- 113 g de P Cl₃

On obtient :

15 g de C₁₀H₁₉-PO₂H₂ Rdt : 35 %

Produit visqueux, brun, soluble dans l'alcool et l'éther.

b) A partir de :

- 35 g de décène-1 (0,25 moles)
- 77 g d'anhydride
- 157 g de P Cl₃

On obtient :

33 g de produit intermédiaire C₁₀H₂₀P₂O₄, Rdt : 50 %

Poudre jaune clair, très hygroscopique, analogue aux

phosphorates de Willstätter. Comme eux, insoluble dans les solvants organiques, soluble dans l'eau et l'alcool avec réaction.

Analyse P : % Calc. : 23,3

Tr. : 21

3) Styrène.

Les conditions opératoires sont les mêmes que précédemment. Cependant, en fin de réaction, le précipité formé ne se redissout pas.

a) Partant de :

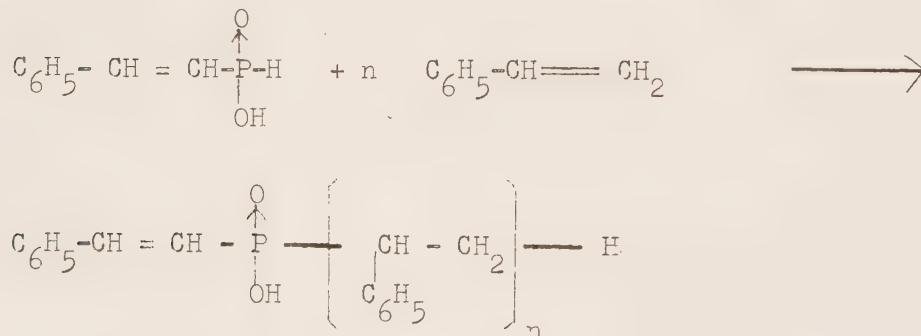
20,8 g de styrène (0,2 moles)
62 g d'anhydride acétique
110 g de PCl_3

On obtient quelques grammes de produit visqueux, qui gonfle considérablement lors du séchage sous vide pour se trouver finalement sous forme expansée, facilement pulvérisable.

Dosage P : 6,5 à 7,2 %

Calc. pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-PO}_2\text{H}_2$: 18,45 %

Il est possible qu'il se produise une télomérisation, initiée par l'acide phosphoneux :

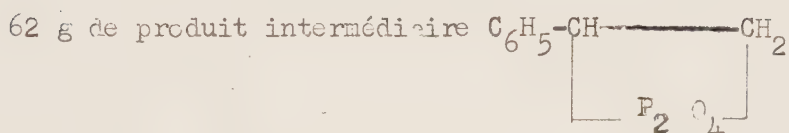


Avec $n = 3$, on trouve un produit avec 6,46 % de phosphore.

b) Partant de :

46 g de styrène (0,44 moles)
135 g d'anhydride acétique
240 g de P Cl_3 .

On obtient :



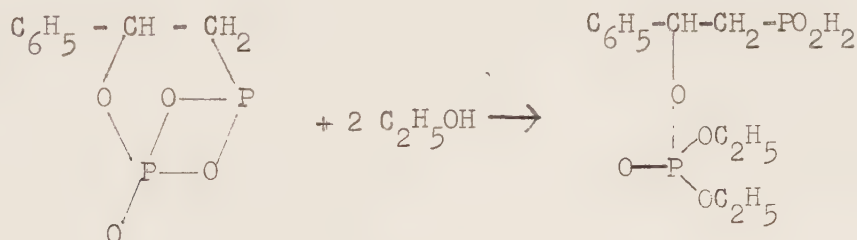
Rdt : 61 %

Poudre jaune, très hygroscopique, soluble dans l'eau et l'éthanol.

Analyse $\text{C}_8\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_4$ P % Calc. : 27
Tr. : 27,2 27,3 26,4

c) Alcoololyse de $\text{C}_8\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_4$:

Théoriquement (34) :

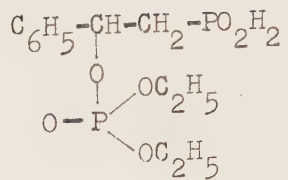


5 g de produit sont dissous dans 50 ml d'alcool absolu, portés ensuite à l'ébullition 4 à 5 minutes.

Après évaporation sous vide de l'alcool en excès, il reste 6,4 g d'une huile brune (théoriq. : 7 g).

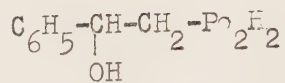
Dosage P : Tr. : 17,5 %

Calc. pour

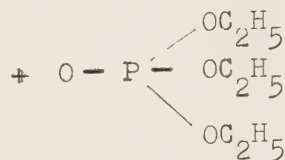


: 19,25 %

Calc. pour



: 16,84 %



C H A P I T R E I I

REACTION DE PCl_3 ET DE L'OXYGÈNE AVEC L'ACÉTATE DE PROPARGYLE

Le trichlorure de phosphore et l'oxygène gazeux, employés simultanément, réagissent sur les alcanes et les cyclanes, par substitution ; sur les alcènes et les alcynes, par addition sur la double ou triple liaison. L'étude de ces réactions est d'origine récente, particulièrement en ce qui concerne les alcynes, parmi lesquels seuls quelques composés ont été utilisés. C'est pourquoi nous avons abordé le cas d'un dérivé propargylique.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE ET THEORIQUE -

PCl_3 , en présence d'oxygène, réagit, à température ordinaire, sur les alcanes et cyclanes (RH) pour donner, par une réaction de substitution, les chlorures de phosphonyle correspondants (R-POCl_2).

Les principaux composés qui ont été étudiés sont les suivants (35 à 43) :

Propane, butane, isobutane, pentane, néopentane, hexane, cyclohexane.

Toluène, éthylbenzène, diphénylméthane.

A côté de la réaction principale, il se forme toujours de l'oxychlorure de phosphore en quantité importante.

Avec le cyclohexane, par exemple, la réaction peut-être écrite :



Mais en fait, à part quelques exceptions (cyclohexane, néopentane), la réaction ne conduit qu'à des mélanges d'isomères monosubstitués et de produits polysubstitués (38, 43).

La réaction, qui ne se fait pas avec PBr_3 , est insensible à la lumière et inhibée par l'iode et l'acide sulfurique (35, 42).

Du point de vue théorique, on peut admettre une activation de P Cl_3 par une collision trimoléculaire des trois agents réactifs, ou, la formation d'un complexe PCl_3 -oxygène intermédiaire (38,40).

PCl_3 et l'oxygène réagissent de manière analogue avec les chlorures d'alcyle, tels que :

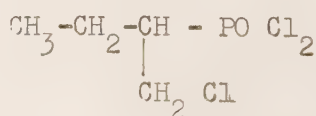
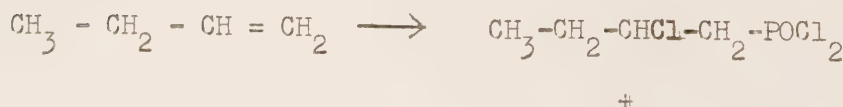
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (38,44).

Avec les étheroxydes la réaction est un peu plus compliquée. Ainsi, avec l'oxyde de n-butyle, on obtient un mélange des deux produits :

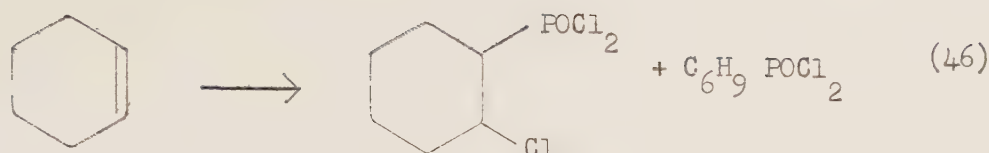


Sur les alcènes, PCl_3 et l'oxygène peuvent réagir par substitution d'un atome H, comme pour les alcanes. Mais la réaction principale est une addition $\text{Cl} - \text{POCl}_2$ sur la double liaison.

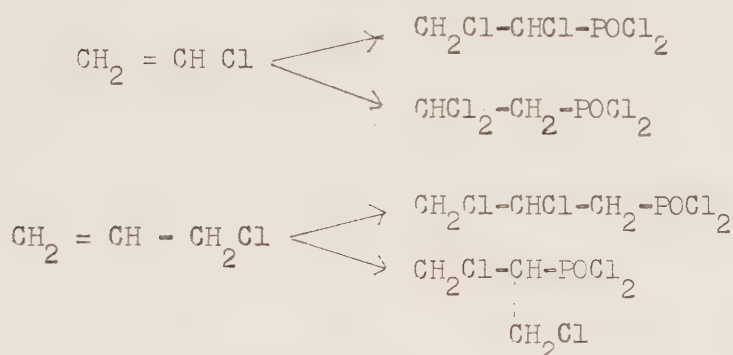
Là encore, on obtient, dans la plupart des cas, un mélange d'isomères.



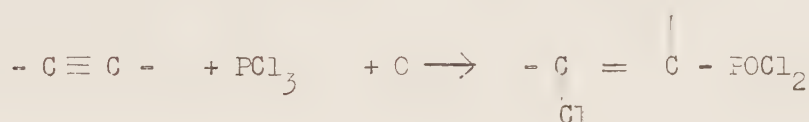
(46 et 37)



La réaction se fait également avec les halogénures vinyliques ou allyliques (47), ainsi qu'avec l'acrylonitrile et l'acrylate de méthyle (48).



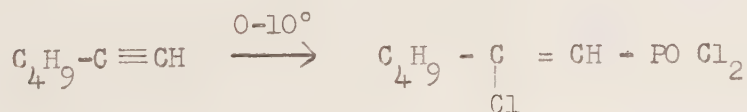
Le trichlorure de phosphore et l'oxygène réagissent enfin sur les alcynes et donnent, par addition de $\text{Cl}-\text{POCl}_2$ sur la triple liaison, des chlorures de phosphonyle non saturés chlorés.

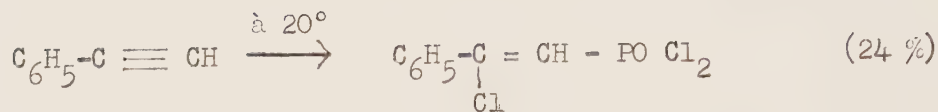


La réaction a été réalisée par Zinoviev, Muler et Soborovskij (49) sur l'acétylène, l'hexyne-1, le phénylacétylène et vinylacétylène :

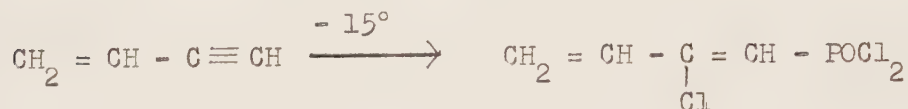


hydrolysé en $\text{Cl CH} = \text{CH} - \text{PO}(\text{OH})_2$, isolé sous forme de son sel d'aniline $\text{Cl CH} = \text{CH} - \text{PO}(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.



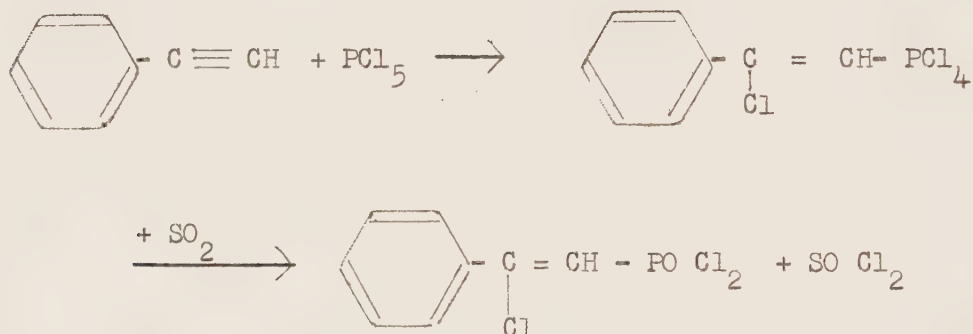


hydrolysé et isolé sous forme de $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH}-\text{PO}(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$



Ces mêmes chlorures de phosphonyle peuvent être d'ailleurs obtenus en faisant réagir P Cl_5 sur l'alcyne, puis SO_2 sur le produit formé.

Par exemple (20) :



Nous avons voulu, pour notre part, réaliser la réaction de P Cl_3 et de l'oxygène avec un dérivé propargylique. Les premiers essais effectués sur le bromure de propargyle ne donnèrent pas lieu à la séparation de produits très bien définis. Nous fûmes ainsi amenés à employer l'acétate de propargyle.

PARTIE EXPERIMENTALE -

1) PREPARATION DE L'ACETATE DE PROPARGYLE -

On estérifie l'alcool propargylique par l'anhydride acétique selon Reppe (50).



a) Mode opératoire.

Dans un ballon de 2 l. muni d'un agitateur et d'une boule à brome, on mélange :

112 g d'alcool propargylique (2 moles)

300 g d'anhydride acétique (3 moles)

Après refroidissement à -15° dans la saumure, on ajoute lentement, en agitant :

400 ml de soude 10 N (4 moles)

Le mélange est ensuite dilué à l'eau (dissolution de l'acétate de soude qui a cristallisé) puis décanté.

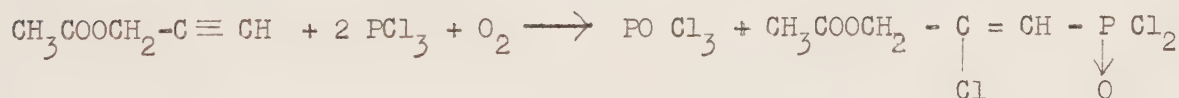
La couche organique supérieure est séparée, lavée à l'eau (en présence de Na Cl), séchée sur Na_2SO_4 et distillée sous pression normale.

b) Résultat.

106 g de $\text{CH}_3\text{COOCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ Rdt 54 %
 $\text{Eb} = 118-20^{\circ} \text{ C}$ $n_D^{24} = 1,419$

Littérature : $\text{Eb} = 125^{\circ} \text{ C}$ $n_D^{20} = 1,42047$ $d_4^{20} = 1,0052$

2) REACTION DE PCl_3 et O_2 avec $\text{CH}_3\text{COOCH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$.

a) Mode opératoire.

On utilise un ballon de 500 ml avec agitateur magnétique, thermomètre, réfrigérant et doigt fritté. L'oxygène d'une bouteille arrive au doigt fritté par un circuit desséchant (H_2SO_4 , CaCl_2). Le réfrigérant est prolongé par un tube à CaCl_2 .

On mélange :

1 mole d'acétate de propargyle

2,2 moles de P Cl_3 .

On fait passer l'oxygène en maintenant la température autour de 0° , par réglage du débit et refroidissement du ballon.

L'opération est arrêtée lorsque l'on ne constate plus qu'une faible exothermicité de la réaction. Le mélange présente alors une couleur brune foncée.

Les produits volatils (essentiellement POCl_3) sont éliminés sous 20 mm à $35 - 40^\circ \text{C}$.

Le reste est distillé sous vide, en présence d'azote.

b) Résultats.

A partir de : 98 g d'acétate (1 mole)

300 g de P Cl_3 (2,2 moles).

On obtient :

45 g de produit Rdt : 18 %

$\text{Eb}_1 = 100 - 106^\circ$

Huile jaune clair.

Une deuxième distillation donne un produit plus pur, mais un nouveau chauffage décompose une partie importante du produit et l'on retrouve des fractions plus légères, les mêmes que lors de la première distillation.

Ainsi les 45 g de produit, redistillés, donnent :

26 g de $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{-C} \begin{array}{c} \text{= CH - PO Cl}_2 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$

$\text{Eb}_1 = 101 - 105^\circ \text{C}$ $n_D^{25} = 1,5058$

Liquide incolore.

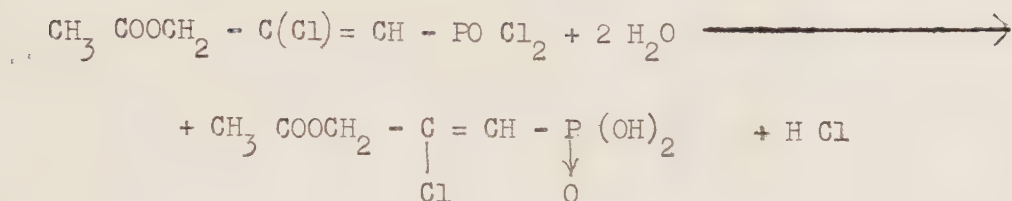
Analyse $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{P Cl}_3$

Calc. % :	C : 23,88	H : 2,39	P : 12,32	Cl : 42,3
Tr. :	23,57	2,38	12,28	42,3

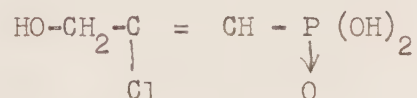
3) ETUDE DU PRODUIT : $\text{CH}_3 \text{COOCH}_2 - \text{C}(\text{Cl}) = \text{CH} - \text{POCl}_2 -$

a) Hydrolyse.

Par l'eau, théoriquement :



En fait, dans les conditions employées, il s'avère qu'il y a coupure de l'ester acétique, et l'on isole, sous forme de son sel d'aniline, l'acide phosphonique :



Expérimentalement :

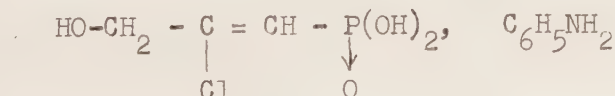
5 g de produit sont hydrolysés dans 50 ml d'eau, portés ensuite 1 h à l'ébullition.

On élimine sous vide, l'eau et l'HCl formé. Le résidu est repris dans 10 ml d'alcool absolu. On ajoute 2 g d'aniline dans 10 ml d'alcool.

Le précipité formé est filtré, lavé à l'alcool froid, puis à l'éther, et séché sous vide.

On obtient :

3 g de produit cristallisé, jaune pale, correspondant au sel d'aniline :



Après recristallisation dans l'acétone, on obtient des cristaux blancs sans point de fusion net.

Analyse $C_9H_{13}O_4N$ P Cl -

Calc. % :	C	40,65	H	4,9	N	5,27	P	11,66
Tr. :		40,43		5,06		5,35		11,6

b) Estérification.

Théorie :

Par action de l'alcool en présence de pyridine, il y a estérification du groupement $\begin{array}{c} \text{P Cl}_2 \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array}$. (23)

Le chlore lié au carbone de la double liaison n'est pas touché.



Mode opératoire :

Dans un ballon de 250 ml, comportant une boule à brome, un réfrigérant et un agitateur, on mélange :

0,2 moles d'alcool absolu,
0,2 moles de pyridine anhydre,
80 ml de benzène anhydre.

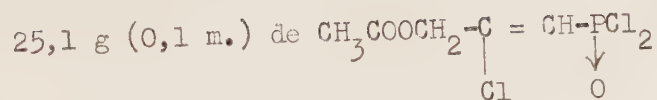
Après refroidissement à -10° , on additionne lentement, en agitant :

0,1 moles de chlorure de phosphonyle, dissous dans 20 ml de benzène sec.

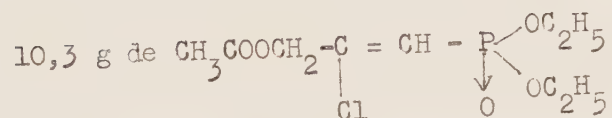
L'addition étant terminée, on chauffe l'H au bain-marie. On filtre le précipité. La solution organique est lavée à l'eau et séchée sur Na_2SO_4 . Après élimination du solvant, on distille sous vide.

Résultat :

A partir de :



On obtient :



Rdt : 40 %

Eb_{0,5-1} = 125° C.

Liquide incolore $n_D^{25} = 1,4615$

Analyse C₉H₁₆O₅ PCl -

Calc. % :	C : 39,9	H : 5,96	Cl : 13,1
Tr. :	39,16	5,95	13,3

=====

C O N C L U S I O N

Nous avons étudié, dans une première partie, les réactions du phosphore blanc avec différents composés organiques.

1° - Réaction du phosphore avec les halogénures d'alcoyle.-

A partir du bromobenzène, nous avons préparé les mono et dibromophosphine $(C_6H_5)_2PBr$ et $C_6H_5PBr_2$. En essayant d'étendre cette réaction au chlorobenzène, chlorotoluène et tétrachlorure de carbone, nous avons montré qu'elle n'était pas générale.

2° - Réaction du phosphore en présence d'oxygène -

Nous avons réalisé l'addition de P_2O_4 sur la molécule de cyclohexène et de styrène et mis au point une technique de la réaction. Après l'étude de quelques réactions nouvelles sur les produits obtenus, nous avons appliqué la réaction au décène-1, à l'acide cinnamique, aux alcools allylique et propargylique et à l'oxyde de cyclohexène.

Phosphore blanc et oxygène donnent, par une réaction d'une tout autre nature, des dialcoylphosphites. Avec les alcools éthylique et butylique, nous avons obtenu les composés : $(C_2H_5O)_2POH$ et $(C_4H_9O)_2POH$.

Avec les aldéhydes (butanal, heptanal et benzaldéhyde) nous avons obtenu des produits d'addition assez mal définis et vraisemblablement polymérisés.

La deuxième partie de notre travail a porté sur l'étude des réactions de $P Cl_3$ en présence d'oxygène.

1° - Avec les alcènes, en présence d'anhydride acétique, on aboutit à des produits d'addition de formule brute RP_2O_4 qui donnent par hydrolyse les acides phosphoneux RPO_2H_2 . Nous avons utilisé ici le décène-1, le dodecène-1 et le styrène.

2° - Avec l'acétate de propargyle, nous avons préparé $CH_3COOCH_2 - C(Cl) = CH - PO Cl_2$ et de là, l'acide phosphonique $HO-CH_2 - C(Cl) = CH-PO(OH)_2$ et l'ester éthylique $CH_3COOCH_2 - C(Cl) = CH-PO(OC_2H_5)_2$.

=====

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) - A. W. HOFMANN, Ann. Chem. Suppl., 1861, 1, 59.
- (2) - L. CARIUS, Ann. Chem. 1869, 137, 117.
- (3) - O. MASSON, J.B. KIRKLAND, J. chem. Soc. 1889, 55, 138.
- (4) - V. AUGER, C.R. Acad. Sci., 1904, 139, 639 - 671.
- (5) - F.W. BENNET, H.J. EMELEUS et R.N. HASZELDINE, J. chem. Soc., 1953, 1565.
- (6) - H.J. EMELEUS, Suomen Kemistil., 1958, 31, 101 - 109 (C.A., 53, 2912i)
- (7) - L. MAIER, Angew. chem., 1959, 71, 574
- (8) - L. MAIER, Ger. 1, 122, 522 (1959).
- (9) - K.A. PETROV, V.V. SMIRNOV, A. TSAREVA et V.I. EMEL'YANOV, USSR 130, 512 (5 Août 1960) (C.A., 55, 7 356 g).
- (10) - K.A. PETROV, V.V. SMIRNOV et V.I. EMEL'YANOV, Zh. obshch. Khim., 1961, 31, 5027 - 30 (C.A., 56, 12 934 d).
- (11) - R. WILLSTATTER et E. SONNENFELD, Ber., 1914, 47, 2801 - 14.
- (12) - E. MONTIGNIE, Bull. Soc. chim., 1931, 49, 73.
- (13) - G. RANKOV, Ann. univ. Sofia, II, Fac. phys. math., Livre 2, 32, 51 - 102 (1936) (C.A. 31, 2168).
- (14) - H.W. RITCHEY, U.S. 2, 311 - 305 et 2, 311 - 306 (1943).
- (15) - C. WALLING, F.R. STACEY, S.E. JAMISON et E.S. HUYSER, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 4543 - 9.
- (16) - W.E. GARWOOD et L.A. HAMILTON, U.S. 2, 731, 458 (17 janv. 1956) (C.A. 50, 11 361 g)
- (17) - W.E. GARWOOD, L.A. HAMILTON et F.M. SEGER, Ind. Engng chem., 1960, 52, 401 - 404.
- (18) - W.E. GARWOOD, F.M. SEGER et A.M. SAKAWEN, U.S. 2, 500, 247 (14 mai 1950) (C.A. 44, 4670 af).
- (19) - B.A. ARBUZOV, V.S. VINOGRADOVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1947, 55, 31 (C.A. 41, 6451 e).

- (20) - K.N. ANISIMOV, Izvest. Akad. Nauk SSSR, 1954, 803. (C.A., 49, 13 074).
- (21) - G.M. KOSOLAPOFF et W.F. HUBER, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 2540.
- (22) - E. BERGMANN, A. BONDI, Ber., 1930, 63, 1158.
- (23) - K.N. ANISIMOV et A.N. NESMEYANOV Izvest. Akad. Nauk SSSR, 1955, 1003
(C.A., 50, 11267).
- (24) - J. BERTHAUD, C.R. Acad. Sci., 1906, 143, 1166.
- (25) - J.B. SENDERENS, Bull. Soc. chim., 1907, (4), 1, 687.
- (26) - S.I. VOLFKOVICH, V.K. KUSKOV, K.F. KOROTEEVA, Bull. Acad. Sci. URSS,
1954 (C.A., 49, 6859).
- (27) - M.L. ERNSBERGER et J.W. HILL, U.S. 2, 661, 364 (1er déc. 1953)
(C.A., 49, 1774).
- (28) - D.R. STEVENS et R.S. SPINDT, U.S. 2, 542, 370 (20 Fév. 1951)
(C.A., 45, 5712).
- (29) - G.D. Mc LEOD et Ed. L. d'OUVILLE, U.S. 2, 819, 290 (7 janv. 1958)
(C.A. 52, 9191 d).
- (30) - P. NYLEN, Svensk. Kem. Tid., 1936, 48, 2.
- (31) - J.B. CONANT et A.A. COOK, J. amer. chem. Soc., 1920, 42, 830.
- (32) - L.R. DRAKE et G.S. MARVEL, J. org. chem., 1937, 2, 387.
- (33) - L. ANSCHUTZ, E. KLEIN et G. GERMAK, Ber., 1944, 77, 726.
- (34) - R.D. STAYNER, U.S. 2, 686, 803, 17 Août 1954, (C.A. 49, 11.000)
U.S. 2, 693, 482, 2 Nov. 1954, (C.A. 49, 13 287)
- (35) - J.O. CLAYTON et W.L. JENSEN, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 3880.
- (36) - W.L. JENSEN et C.R. NOLLER, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 2384.
- (37) - L.Z. SOBOROVSKIJ, Y.M. ZINOVIEV et M.A. ENGLIN, Dokl. Akad. Nauk
SSSR, 1949, 67, 293 (C.A. 44, 1401).
- (38) - Mêmes auteurs, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1950, 73, 333 (C.A. 45, 2854).
- (39) - P. LESFAURIES et P. RUMPF, Bull. Soc. chim. 1950, 17, 542.
- (40) - R. GRAF, Ber., 1952, 85, 9.
- (41) - M.P. VIOUT, Journal des Recherches du CNRS, 28, 15, 1954.
- (42) - A.F. ISBELL et F.T. WADSWORTH, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 6042.
- (43) - G. GEISELER, F. ASINGER et M. FEDTKE, Ber., 1960, 93, 765.
- (44) - Y.M. ZINOVIEV et L.Z. SOBOROVSKIJ, Zh. obshch. Khim., 1959, 29, 2643
(C.A., 54, 10 836).
- (45) - H. WILCSEK et F. ROCHLITZ, D.A.S. 1, 103, 922 et 1, 108, 687, (1959).

- (46) - Y.M. ZINOVIEV et L.Z. SOBOROVSKIJ, Zh. obshch. Khim., 1959, 29, 615 (C.A., 54, 540).
- (47) - L.Z. SOBOROVSKIJ, Y.M. ZINOVIEV et L.I. MULER, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1956, 109, 98 (C.A., 51, 1825).
Mêmes auteurs, Zh. olshch. Khim., 1959, 29, 3947 (C.A., 54, 20 844)
- (48) - A.Y. YAKUBOVICH, Zh. olshch. Khim., 1958, 28, 317 (C.A. 52, 13 613).
- (49) - Y.M. SINOVIEV, L.I. MULER et L.Z. SOBOROVSKIJ, Zh. olshch. Khim., 1954, 24, 380 (C.A., 49, 4503).
- (50) - REPPE, Ann. chem., 1955, 596, 55 - 72.
- =====

T A B L E D E S M A T I E R E S

	Page
INTRODUCTION	1
<u>PREMIERE PARTIE</u>	
<u>Chapitre I</u> - Réaction du phosphore blanc sur les halogénures d'alcyle.	
Bibliographie et théorie	5
Partie expérimentale	7
<u>Chapitre II</u> - Réaction du phosphore blanc en présence d'oxygène.	
A - Composés à double liaison.	
Bibliographie	11
Théorie	13
Partie expérimentale	18
Cyclohexène	20
Divers composés	26
Etude des produits formés	30
B - Oxyde de cyclohexène	38
C - Alcools	40
D - Aldéhydes	43
<u>DEUXIEME PARTIE</u>	
<u>Chapitre I</u> - Réaction de $P Cl_3$ avec les alcènes en présence $(CH_3CO)_2O$.	
Bibliographie et théorie	47
Partie expérimentale	49
<u>Chapitre II</u> - Réaction de $P Cl_3$ et O_2 avec l'acétate de propargyle.	
Bibliographie et théorie	55
Partie expérimentale	58
CONCLUSIONS -	65
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	67

DEUXIEME THESE

Propositions données par la faculté

"UTILISATION DE PO Cl_3 COMME SOLVANT IONISANT"

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE

G. DESCOTES

R. GELIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 12 Février 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

